

SÉRIE A, N° 1130

N° D'ORDRE :

1984

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marcel BOUIS

Ancien Elève de l'Ecole Normale Supérieure,
Agrégré des Sciences Physiques.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CARBURES ALLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Mars 1928 devant la Commission d'examen.

MM. R. LESPIEAU *Président.*

E. BLAISE.....
E. BLOCH..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, N° 1130

N° D'ORDRE :

1984

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marcel BOUIS

Ancien Elève de l'Ecole Normale Supérieure,
Agrégé des Sciences Physiques.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES CARBURES ALLÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Mars 1928 devant la Commission d'examen.

MM. R. LESPIEAU *Président.*

E. BLAISE..... } *Examinateurs.*
E. BLOCH..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess honoraires.	{	P. PUISEUX.	H. LEBESGUE.
		V. BOUSSINESQ.	A. FERNBACH.
		A. JOANNIS.	A. LEDUC.
		H. LE CHATELIER.	G. SAGNAC.

Professeurs	{	EMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT.....	Minéralogie.
		H. ANDOYER.....	Astronomie.
		P. PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		C. CHABRIE.....	Chimie appliquée.
		G. URBAIN.....	Chimie minérale
		EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		L. MARCHIS.....	Aviation.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY.....	Physique.
		CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
		LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géolog. régionale
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
		P. MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
		P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.		
A. JOB.....	Chimie générale.		
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.		
L. LUTAUD.....	Géographie physique.		
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.		
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.		
CH. JACOB.....	Géologie.		

E. HÉROUARD ..	Zoologie.	E. DARMOIS.....	Physique.
E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.)	G. BRUHAT.....	Physique.
V. AUGER.....	Chimie analytique.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
A. GUILLET.....	Physique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM.....	Botanique.	F. PICARD.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.		
A. DEREIMS.....	Géologie.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
R. DONGIER.....	Physique du globe.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P.C.N.).
H. BENARD.....	Physique (P.C.N.).	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK

A MONSIEUR R. LESPIEAU



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES CARBURES ALLÉNIQUES

Par M. MARCEL BOUIS

INTRODUCTION

Les carbures alléniques sont, parmi les carbures non saturés, ceux dont l'étude est la moins avancée. Ce n'est pas qu'ils soient sans intérêt. Au contraire, la présence dans leur groupement fonctionnel >C=C=C< de deux doubles liaisons cumulées, et les rapports étroits qui les unissent aux carbures acétyléniques en justifient amplement l'étude. La raison du petit nombre de travaux publiés sur ce sujet est la difficulté de préparation de ces composés, dont la liste ne comprenait jusqu'à présent que quelques termes obtenus péniblement en petites quantités, plusieurs d'entre eux étant en outre d'une structure un peu trop particulière, comme on va le voir.

L'allène $\text{CH}^2=\text{C}=\text{CH}^2$, premier terme de la série, a été obtenu par Gustavson et Demjanoff ⁽¹⁾ en traitant le propylène dibromé $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CBr}=\text{CH}^2$ ou épидибромhydrine par la poudre de zinc et l'alcool.

⁽¹⁾ GUSTAVSON et DEMJANOFF, *Journal f. prakt. Chemie*, (2) t. XXXVIII, p. 202.

Le terme suivant, le méthylallène $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$, a été préparé par Norton et Noyes ⁽¹⁾, qui attaquaient, par le couple zinc-cuivre, en présence d'alcool, le tétrachlorure correspondant. Ce dérivé halogéné était lui-même préparé par une voie détournée et peu généralisable. Un procédé semblable a permis d'obtenir ⁽²⁾ le diméthylallène symétrique $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^3$.

Ce sont les seuls termes à chaîne linéaire connus jusqu'à présent. Les quelques autres homologues de l'allène ayant été décrits ont tous leur chaîne ramifiée au voisinage immédiat du groupement fonctionnel. Ils ont été préparés par l'action de la potasse alcoolique sur des chlorures ou des bromures de formule convenable. Ainsi les bromures $(\text{CH}^3)^2\text{CBr} - \text{CHBr} - \text{CH}^3$ et $(\text{CH}^3)^2\text{C} = \text{CBr} - \text{CH}^3$ ont conduit ⁽³⁾ au diméthylallène dissymétrique $(\text{CH}^3)^2\text{C} = \text{C} = \text{CH}^2$. De même, les dichlorures $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{CH} - \text{CCl}^2 - \text{CH}^3$ et $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{CCl}^2 - \text{CH}(\text{CH}^3)^2$ ont permis d'obtenir respectivement le diéthylallène dissymétrique ⁽⁴⁾ $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C} = \text{C} = \text{CH}^2$ et le tétraméthylallène ⁽⁵⁾ $(\text{CH}^3)^2\text{C} = \text{C} = \text{C}(\text{CH}^3)^2$. Somme toute, c'est ce dernier procédé qui a été le plus employé, mais il ne peut donner que des carbures ramifiés.

Il est facile de voir pourquoi le procédé à la potasse alcoolique, si employé d'habitude pour créer des liaisons multiples par départ d'hydracide, n'est pas applicable en général dans le cas qui nous occupe. Favorsky ⁽⁶⁾ a montré que, sous l'influence des alcalis, les carbures alléniques subissent une isomérisation qui les transforme en carbures acétyléniques bisubstitués, à moins toutefois que la structure particulière de la molécule ne rende cette transposition

⁽¹⁾ NORTON et NOYES, *American chemical Journal*, t. X, p. 430.

⁽²⁾ KOUKOURITCHKINE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXII, p. 1160.

⁽³⁾ ELTEKOF, *D. ch. G.*, t. X, p. 2059. IPATIEF, *J. f. pr. Ch.*, (2), t. LIII, p. 272.

⁽⁴⁾ IPATIEF, *J. f. prakt. Ch.*, (2), t. LIX, p. 526.

⁽⁵⁾ L. HENRY, *D. ch. G.*, t. VIII, p. 400.

⁽⁶⁾ FAVORSKY, *Journal f. prakt. Ch.*, (2), t. XXXVII, p. 382.

impossible. C'est précisément ce qui a lieu dans les cas cités plus haut, où des chaînes latérales occupent la place des atomes d'hydrogène qui pourraient migrer sous l'influence de la potasse. On voit donc combien la structure du produit cherché est étroitement imposée quand on emploie ce procédé, sans compter que les dérivés halogénés servant de matières premières ne sont pas en général d'une obtention facile.

Le procédé qui consisterait à créer des doubles liaisons par départ d'eau se heurte à une difficulté du même ordre, car la déshydratation des alcools éthyléniques qui pourraient théoriquement conduire au résultat cherché donne, dans le cas général, presque uniquement des carbures érythréniques, à côté de traces infimes de carbures alléniques, ainsi qu'il résulte de travaux récents effectués dans ce domaine ⁽¹⁾.

Il apparaît donc que le procédé qui, par sa douceur, semble le seul susceptible de conduire à des carbures alléniques de constitution certaine est, en définitive, celui qui a permis de préparer l'allène et ses homologues linéaires immédiats, à savoir la réduction par le zinc et l'alcool de dérivés d'addition halogénés des carbures cherchés. Le problème qu'il s'agissait de résoudre consistait donc à établir une méthode régulière de préparation de ces composés.

Je me propose, dans ce travail, de montrer comment, en série grasse tout au moins, la solution peut être obtenue par une suite de réactions qui m'ont conduit, avec d'excellents rendements, à la synthèse de cinq nouveaux homologues de l'allène, répondant à la formule générale :

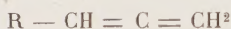


Le principe de la méthode est le suivant :

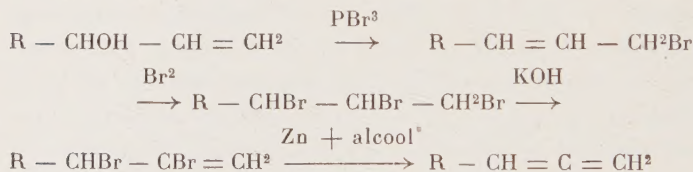
Les alcools secondaires $R - CHOH - CH = CH^2$, ou vinyl-alcoylcarbinols, traités par le tribromure de phosphore,

⁽¹⁾ CH. PRÉVOST, *C. R.*, t. CLXXXII, p. 853. DUMOULIN, *C. R.*, t. CLXXXII, p. 974.

donnent, à la suite d'une transposition moléculaire particulièrement intéressante, dont le détail sera exposé plus loin, non pas les bromures normaux (secondaires), mais les bromures primaires, ayant pour formule $R-CH=CH-CH^2Br$, ainsi qu'il résulte de l'étude des propriétés de ces bromures. Ceux-ci fixent quantitativement du brome, d'où les tribromhydrines $R-CHBr-CHBr-CH^2Br$, auxquelles la potasse solide enlève une molécule d'hydracide, en donnant naissance aux dibromures $R-CHBr-CBr=CH^2$, qui sont les homologues supérieurs, jusqu'ici inconnus, de l'épidibromhydrine. Enfin ces derniers composés, sous l'action de la poudre de zinc en présence d'alcool, conduisent, par élimination de leurs deux atomes de brome, aux carbures cherchés :



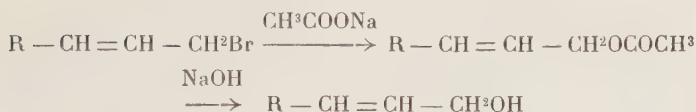
Le schéma ci-dessous rend compte de l'ensemble des réactions :



Indépendamment de cette synthèse, qui se fait avec d'excellents rendements à partir des vinylalcoylcarbinols, la transposition moléculaire dont il a été question plus haut donne le moyen d'obtenir commodément une famille d'alcools peu accessibles autrement, les alcools β -alcoylallyliques :



Il suffit pour cela de traiter les monobromures précédents par l'acétate de sodium en solution acétique et de saponifier les éthers acétiques ainsi obtenus :



J'ai dit que ces réactions conduisaient aux carbures alléniques seulement dans le cas de la série grasse. En série aromatique, les résultats sont loin de présenter la même netteté et la même généralité. Nous verrons ce qu'il y a lieu de retenir des expériences tentées dans ce domaine.

Ayant réalisé commodément la synthèse de plusieurs carbures alléniques, il convenait d'étudier quelques-unes de leurs propriétés, et j'exposerai plus loin les principaux résultats auxquels je suis parvenu, en ce qui concerne d'une part certaines réactions d'addition, et d'autre part l'action de l'amidure de sodium, réactif qui, ainsi que je l'ai établi, transpose les carbures alléniques en acétyléniques vrais.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure. Je tiens à exprimer à M. Lespieau toute ma reconnaissance pour la bienveillance qu'il m'a témoignée, et pour l'intérêt avec lequel il a suivi mon travail.

CHAPITRE PREMIER

VINYLAICOYL CARBINOLS

Ainsi qu'il a été dit plus haut, le point de départ de la synthèse des carbures alléniques est constitué par les vinylalcoylcarbinols, ou alcools allyliques secondaires :



La préparation de ces alcools est maintenant assez bien connue, depuis les travaux effectués par différents auteurs sur les premiers termes de la série.

Le vinyléthylcarbinol a été obtenu par Wagner ⁽¹⁾, qui faisait réagir l'acroléine sur le zinc-éthyle. Kohler ⁽²⁾ a remplacé le zinc-éthyle par le bromure d'éthylmagnésium, M. Lespiau ⁽³⁾ également. Par le même procédé, M. Delaby ⁽⁴⁾ a préparé récemment le vinylpropylcarbinol et le vinylbutylcarbinol. Le vinylisobutylcarbinol avait été antérieurement obtenu par M. Douris ⁽⁵⁾, de la même manière.

L'opération comporte les phases suivantes :

1° On prépare, en solution éthérée, les dérivés magnésiens des bromures d'alcoyle.

2° On ajoute, à basse température, une solution d'acroléine dans l'éther anhydre.

3° L'alcoolate magnésien mixte formé dans cette condensation est ensuite décomposé par l'eau. La magnésie est

(1) WAGNER, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XLII, p. 330.

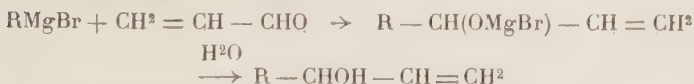
(2) KOHLER, *American chem. Journal*, t. XXXVIII, p. 525.

(3) LESPIAU, *C. R.* t. CLII, p. 880.

(4) DELABY, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. XIX, p. 278.

(5) DOURIS, *C. R.*, t. CLVII, p. 57.

dissoute dans un acide étendu, ou mieux dans une solution de chlorure d'ammonium. La couche étherée est décantée, séchée sur du carbonate de potasse, puis l'éther est chassé par distillation, et le résidu distillé dans le vide.



Le principe est très simple, mais, si l'on cherche à avoir de bons rendements, l'expérience montre qu'il faut absolument observer certaines précautions, dont les principales sont les suivantes :

1° Opérer en solution très diluée. Ainsi, pour un magnésien fait à partir de 24 g. de magnésium, on prendra au total un litre environ d'éther anhydre.

2° Employer de l'acroléine rigoureusement exempte de disacryle. Même une très faible quantité de ce polymère, décelable au trouble qu'il produit, abaisse considérablement les rendements. A part cela, rien n'empêche de se servir de l'acroléine commerciale, non redistillée au préalable.

3° Employer l'acroléine en défaut notable par rapport à la quantité théorique. L'expérience montre, en effet, que l'addition de cette aldéhyde au delà d'une certaine quantité, non seulement est inutile, mais encore augmente les fractions de queue au détriment du produit déjà formé. Il semble d'ailleurs que cette limite se manifeste par une sorte de virage du magnésien, dont la couleur noirâtre fait place brusquement à une teinte plus claire.

4° Refroidir énergiquement (mélange glace-sel) au moment où l'on ajoute l'acroléine et agiter constamment la masse pendant cette opération. L'emploi d'un agitateur mécanique n'est pas indispensable, mais il est commode et assure une homogénéité dont le rendement semble étroitement dépendre.

5° Employer de préférence, pour décomposer le com-

plexe magnésien, non pas une solution, même étendue et froide, d'acide chlorhydrique, mais une solution concentrée de chlorure d'ammonium. Il n'est alors pas nécessaire de refroidir pendant cette opération, et l'on évite ainsi bien des réactions parasites, en particulier l'hydrogénation partielle de l'alcool par le magnésium (qui peut rester en excès) en présence d'acide. Pour éviter l'emploi de trop grandes quantités de liquide, on peut toutefois sans grand inconvénient ajouter un peu d'acide chlorhydrique étendu, mais seulement lorsque la majeure partie de la magnésie est dissoute.

Ces précautions sont suffisantes et, en les observant sans autres complications, on arrive à obtenir les rendements maxima qui ont été publiés, et même davantage. Il faut remarquer cependant que les différents termes ne peuvent être préparés avec un égal succès. Le rendement décroît en général quand la chaîne carbonée s'allonge. J'ai pu obtenir le vinyléthylcarbinol avec un rendement de 60 % par rapport à l'acroléine, tandis que dans le cas du vinylbutylcarbinol, par exemple, un rendement de 35 % semble être pratiquement un maximum. Je dois signaler aussi que, dans le cas du vinylisopropylcarbinol, je suis arrivé difficilement à 15 %. Peut-être est-ce dû au fait que le bromure d'isopropyle est secondaire.

Voici les cinq alcools que j'ai préparés comme il vient d'être dit et qui m'ont servi de matières premières :

Le vinyléthylcarbinol $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

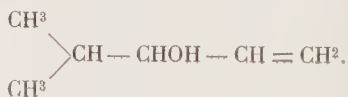
Le vinylpropylcarbinol $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Le vinylisopropylcarbinol $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Le vinylbutylcarbinol $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Le vinylisobutylcarbinol $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Ces alcools étaient tous connus, excepté le vinylisopropylcarbinol, qui n'avait jamais été préparé jusqu'ici :



Point d'ébullition :

125° sous la pression normale.

Densité et indice :

$$d_{23} = 0,8368, \quad n_D^{23} = 1,4263$$

RM trouvée : 30,64, RM calculée ⁽¹⁾ : 30,97

Analyse :

Substance : 0,2156 g.

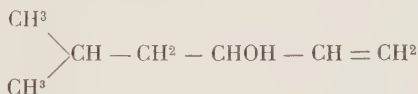
CO₂ : 0,5678 g.

H₂O : 0,2317 g.

C % trouvé : 71,82 ; calculé : 72,00

H % trouvé : 11,94 ; calculé : 12,00

J'ai complété en outre comme il suit la liste des constantes physiques du vinylisobutylcarbinol :



Point d'ébullition :

58° sous 15 mm.

145° (146° corrigé) sous 760 mm.

Densité et indice :

$$d_{21} = 0,8288, \quad n_D^{21} = 1,4285$$

RM trouvée : 35,42, RM calculée : 35,58

(¹) Dans tout ce travail, les réfractions moléculaires théoriques ont été calculées à l'aide des nombres déterminés par Eisenlohr.

CHAPITRE II

TRANSPOSITION ALLYLIQUE ET APPLICATIONS

Le résultat énoncé succinctement plus haut, mis en lumière par l'éthérification des vinylalcoylcarbinols, est le suivant :

La réaction du tribromure de phosphore sur les alcools



est anormale. Le remplacement du groupe oxhydryle de ces alcools par un atome de brome est, comme j'ai pu l'établir, accompagné régulièrement d'une transposition moléculaire, la double liaison migrant d'un rang vers l'intérieur de la molécule, tandis que l'halogène vient se fixer à l'extrémité de la chaîne carbonée. C'est donc, à partir d'un alcool secondaire, un bromure primaire que l'on obtient, et la transposition peut être représentée par le schéma :



Il importe de remarquer que la transposition est totale, ce qui montre que, dans les conditions habituelles tout au moins, le bromure secondaire (bromure normal) est instable, l'équilibre stable de la molécule correspondant au bromure primaire.

Je vais d'abord décrire l'ensemble des expériences qui m'ont permis d'établir ce résultat important. Ensuite, je rappellerai quelques faits du même genre, déjà connus, dont la confrontation avec ceux que j'ai observés permet d'affirmer la généralité de cette transposition moléculaire.

§ I. — Obtention d'éthers bromhydriques
à partir des vinylalcoylcarbinols.

Pour remplacer le groupement oxhydryle d'un alcool par un atome de brome, on a recours d'habitude à l'un ou l'autre des deux procédés suivants :

a) ÉTHÉRIFICATION PROPREMENT DITE
PAR L'ACIDE BROMHYDRIQUE

Cette opération, dont les détails d'exécution sont très variables suivant les cas, ne réussit pas toujours très bien avec n'importe quel alcool. Lorsque celui-ci est non saturé, on peut craindre en particulier la fixation plus ou moins marquée d'acide bromhydrique sur les liaisons multiples. Les vinylalcoylcarbinols sont dans ce cas. Bien qu'à la vérité la fixation d'acide bromhydrique sur la double liaison semble s'en faire beaucoup moins vite que l'éthérification de la fonction alcool, ainsi que paraissent le montrer certaines expériences dont il sera question plus loin, ce procédé ne semble pas particulièrement indiqué dans la circonstance présente, surtout si l'on tient au rendement et à la pureté des produits.

b) ACTION DES DÉRIVÉS BROMÉS DU PHOSPHORE

On emploie souvent, pour arriver au même résultat, les dérivés bromés du phosphore : tribromure et pentabromure, ce dernier étant surtout utile dans les cas où l'éthérification est particulièrement difficile.

Dans le cas des vinylalcoylcarbinols, le tribromure de phosphore suffit largement et, comme il est beaucoup plus facile à manier que le pentabromure, c'est lui que j'ai employé.

En principe, la substitution du brome à l'oxhydryle doit

se faire, sous l'action du tribromure de phosphore, sans dégagement d'acide bromhydrique. En fait, il est presque impossible d'empêcher totalement la production d'hydracide, dont la moindre trace d'humidité provoque le dégagement. Pour éviter les ennuis causés par la fixation de cet acide, M. Kirmann ⁽¹⁾ a proposé, dans un cas analogue, de mélanger à l'alcool mis en œuvre une certaine proportion de pyridine bien anhydre. De la sorte, l'acide bromhydrique est fixé par cette base au fur et à mesure de sa formation et l'on obtient des résultats nettement supérieurs au double point de vue de la pureté et du rendement.

Les vinyalcoylcarbinols ne sont peut-être pas les alcools non saturés pour lesquels cette précaution est la plus utile. Néanmoins, je l'ai observée, et la qualité des résultats obtenus prouve la supériorité de la méthode.

Le mode opératoire auquel je me suis arrêté est le suivant :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant (ce dernier n'étant vraiment utile que si la réaction devient trop vive), on met le tribromure de phosphore en quantité calculée. Il convient d'en prendre pratiquement une proportion supérieure de 20 % environ à celle indiquée par la théorie, qui est $1/3$ de molécule par molécule d'alcool. Quelques gouttes de pyridine, ajoutées dans le ballon, neutralisent l'acide bromhydrique que le tribromure de phosphore contient toujours.

D'autre part, on ajoute à l'alcool que l'on veut traiter 10 à 15 % de pyridine anhydre, et le mélange est versé dans une ampoule à robinet, qui permet de le laisser tomber goutte à goutte dans le tribromure de phosphore. Durant cette opération, il est bon de refroidir le ballon en le plongeant dans de l'eau, afin d'éviter un échauffement trop considérable de la masse, car la réaction est très vive. On

(1) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* 4^e série, t. XXXIX, p. 698.

agite de temps en temps pour assurer la régularité de la réaction. L'opération est terminée dès que l'on a versé la totalité du mélange alcool-pyridine.

A ce moment, on relie directement le ballon à un réfrigérant descendant et l'on distille, en chauffant au bain-marie, et sous pression réduite. On recueille tout ce qui passe, et l'expérience montre que le liquide ainsi obtenu est déjà, avant d'avoir subi la moindre rectification, presque pur. En tout cas, on peut l'employer tel quel pour les opérations suivantes.

Lorsqu'il s'agit d'isoler le bromure à l'état de pureté, une seule rectification du produit brut suffit. Surtout pour les termes un peu élevés de la série, il est recommandable d'opérer sous pression réduite, la distillation sous la pression atmosphérique, même avec une colonne de faible longueur, étant facilement accompagnée d'une décomposition partielle.

Les opérations étant ainsi conduites, les rendements sont excellents. Il arrive fréquemment que l'on puisse obtenir le bromure cherché avec un rendement de 95 % par rapport au vinylalcoylcarbinol employé, et cela même pour les termes élevés de la série.

Il s'agit maintenant de montrer que les bromures obtenus ne sont pas ceux correspondant aux alcools secondaires ayant servi de point de départ, et que la réaction a été accompagnée d'une isomérisation.

Considérons, par exemple, le terme en C^5 , sur lequel ont porté les premières expériences :

Le vinyléthylcarbinol bout à 114° . Or le bromure qui en résulte, préparé comme il vient d'être dit, bout à 35° sous 25 mm., et à 124° sous la pression atmosphérique. Les points d'ébullition des bromures étant toujours inférieurs à ceux des alcools correspondants, on doit en conclure que la réaction ne s'est pas faite d'une façon normale, et que le brome est devenu primaire, élevant ainsi consi-

dérablement le point d'ébullition. Il importe de signaler que la distillation ne décèle aucune trace du bromure secondaire dont le point d'ébullition serait situé beaucoup plus bas, le thermomètre se fixant pratiquement immédiatement au point indiqué ci-dessus. Sans autre expérience, on a déjà là une raison suffisante pour attribuer aux bromures obtenus la formule



L'argument tiré du point d'ébullition a été renforcé par d'autres expériences, comme nous allons le voir. Néanmoins, il semble que c'est encore ce genre de considérations qui a le plus de valeur dans la détermination de la structure des molécules, les conclusions tirées des réactions chimiques n'étant pas toujours sûres lorsqu'il s'agit de substances présentant des phénomènes apparentés à la tautomérie, comme c'est ici le cas.

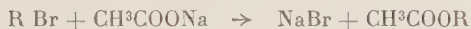
Malgré l'incertitude dans laquelle on est en général lorsque l'on est en présence de réactions dont les unes sont normales et les autres anormales, il y a des cas où l'on peut être assuré que certaines substitutions se font normalement. Par exemple, l'action de l'acétate de sodium sur les bromures est habituellement dans ce cas, et les éthers acétiques que l'on prépare ainsi ont la même constitution que les éthers bromhydriques d'où l'on est parti.

J'ai appliqué cette réaction aux bromures obtenus à partir des vinylalcoylcarbinols, ainsi qu'il suit :

§ II. — Action de l'acétate de sodium sur les bromures précédents.

Ces bromures ont été soumis à l'action de l'acétate de sodium en solution acétique, de façon à obtenir, par double

décomposition, des éthers acétiques, conformément à la réaction :



Pratiquement, on opère de la manière suivante : on chauffe à l'ébullition, au bain de paraffine, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, une solution, faite dans l'acide acétique cristallisable, d'acétate de sodium bien sec, ayant été préalablement fondu, puis broyé au mortier. L'acétate de sodium doit être employé en excès notable, à raison d'une fois et demie à deux fois la quantité théorique. Quant à l'acide acétique, on en prend un volume assez arbitraire. Il est inutile, et même gênant pour la suite, d'en prendre suffisamment pour dissoudre tout le sel, celui-ci entrant en solution à mesure que la réaction s'avance.

Puis, tout en continuant à maintenir le contenu du ballon en ébullition, on verse goutte à goutte le bromure et, quand tout a été ajouté, on chauffe encore une demi-heure environ pour être certain que la réaction est terminée. On laisse refroidir et ajoute une grande quantité d'eau. L'éther acétique se sépare et l'on décante la couche supérieure qu'il forme. Puis la couche aqueuse, qui en contient encore dissous à la faveur de l'acide acétique, est épuisée à l'éther. Cet éther est lui-même lavé à l'eau qui enlève la majeure partie de la faible quantité d'acide qu'il a pu entraîner et il est ajouté ensuite à la fraction décantée précédemment. L'ensemble est neutralisé par une solution de carbonate de potasse, puis décanté de nouveau, séché sur du chlorure de calcium et distillé. On obtient ainsi avec de très bons rendements (de l'ordre de 80 %) les acétates auxquels la structure attribuée aux bromures permet de donner la formule :



Démonstration de cette formule. — Nous allons trouver un nouvel argument en faveur de la structure attribuée plus haut aux bromures, par la considération des points d'ébullition des acétates.

Reprenons le terme en C⁵. Si, dans la formation du bromure, il y a eu transposition, et si le passage à l'acétate s'est fait normalement, ce dernier doit avoir la formule :



et non :



formule qui est celle de l'acétate correspondant au vinyl-éthylcarbinol. Or, ce dernier acétate est connu : il a été préparé par Wagner ⁽¹⁾ au moyen de l'alcool correspondant et de l'anhydride acétique. Son point d'ébullition est 132°, tandis que le produit obtenu ici bout à 150°. Il est donc certain que l'éther préparé par la suite des opérations précédentes répond bien à la formule (I), ce qui confirme en même temps la formule :



attribuée au bromure.

Pour achever la démonstration de la transposition, il reste encore à montrer que la saponification des acétates précédents conduit exclusivement aux alcools primaires correspondants. C'est ce que j'ai fait dans les expériences qui suivent :

§ III. — Saponification des acétates.

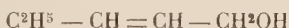


PRÉPARATION DES ALCOOLS β -ALCOYLALLYLIQUES



(1) WAGNER, *D. ch. G.*, t. XVII (extraits), p. 316.

Cette saponification se fait très facilement et avec d'excellents rendements (au moins 80 %) en chauffant quelque temps les acétates en question avec une solution aqueuse de soude caustique, employée en léger excès, et à laquelle on a ajouté une certaine proportion d'alcool méthylique, dont le but est de faciliter le contact des liquides en présence et, par ce fait, d'accélérer la réaction. Celle-ci terminée, on décante la couche supérieure, épuise à l'éther la couche aqueuse, sèche la solution éthérée au moyen du carbonate de potasse et distille, ce qui donne les alcools à l'état de pureté. La rectification ne fournit pas la moindre trace des alcools secondaires initiaux, ce qui achève la démonstration de la transposition. Ainsi, dans le cas des termes en C^5 , l'alcool obtenu, qui n'est autre que l'alcool β -éthylallylique :



bout à 139° , point bien différent de 114° , température d'ébullition du vinyléthylcarbinol.

En résumé, la transposition moléculaire :



est démontrée :

1° par les points d'ébullition des bromures ;

2° par le passage de ceux-ci aux acétates, puis aux alcools primaires correspondants.

Ajoutons que cette possibilité de passer des alcools allyliques secondaires aux alcools allyliques primaires β -substitués



est tout à fait intéressante au point de vue pratique, car on a ainsi un moyen très régulier et aussi très simple de réaliser la synthèse de ces alcools, qui étaient jusqu'à présent très peu accessibles, et dont les termes supérieurs à celui en C^5 étaient inconnus.

§ IV. — Travaux antérieurs se rattachant à cette transposition.

La transposition moléculaire dont il vient d'être question se rattache à une série de faits plus ou moins nettement observés déjà et dont certains sont assez anciens. Toutefois, il ne semble pas que l'on ait relié systématiquement ces résultats les uns aux autres et que la très grande généralité du phénomène se soit imposée d'une façon évidente.

L'exemple le plus anciennement connu est peut-être celui qui concerne le géraniol et le linalol. Ces deux alcools, l'un primaire, l'autre tertiaire, se transforment l'un en l'autre sous diverses influences :



Citons l'action de l'acide sulfurique étendu, qui isomérisé le linalol en géraniol ⁽¹⁾. De même, le linalol, traité par l'anhydride acétique, donne un acétate qui, chauffé puis saponifié, conduit au géraniol ⁽²⁾. Inversement, l'acide chlorhydrique, réagissant sur le géraniol, donne un produit dont la saponification par la soude fournit un mélange des deux alcools en quantités comparables ⁽³⁾.

Récemment, MM. Moureu et Gallagher ⁽⁴⁾, en traitant, soit par le tribromure de phosphore, soit par l'acide bromhydrique, le vinylphénylcarbinol $C^6H^5 - CHOH - CH = CH^2$ et l'alcool cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CH^2OH$, ont obtenu dans tous les cas le même bromure, auquel son point d'ébullition leur a fait attribuer la formule $C^6H^5 - CH = CH - CH^2Br$. Nous verrons plus loin qu'ayant

⁽¹⁾ TIEMANN et SCHMIDT, *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 2137, *Zeitschel*, *D. ch. G.*, t. XXXIX, p. 1789.

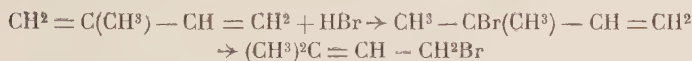
⁽²⁾ BARBIER, *C. R.*, t. CXVI, p. 1200. BOUCHARDAT, *C. R.*, t. CXVI, p. 1253.

⁽³⁾ TIEMANN et SEMMLER, *D. ch. G.*, t. XXXI, p. 832.

⁽⁴⁾ CH. MOUREU et P. GALLAGHER, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXIX, p. 1009.

été amené à reproduire ces expériences, j'ai complété la démonstration de cette transposition, tout à fait comparable à celle que j'ai observée en série grasse.

Des remarques du même genre ont été faites par Claisen ⁽¹⁾, à propos de la fixation de l'acide bromhydrique sur l'isoprène $\text{CH}^2=\text{C}(\text{CH}^3)-\text{CH}=\text{CH}^2$, opération qui conduit à un bromure primaire par l'intermédiaire d'un bromure tertiaire :



Inversement, le bromure primaire, traité par une solution de carbonate de soude, fournit l'alcool tertiaire :



Le diméthylbutadiène $\text{CH}^2=\text{C}(\text{CH}^3)-\text{C}(\text{CH}^3)=\text{CH}^2$ a donné lieu à des observations analogues.

Mentionnons enfin les travaux de M. Baudrenghien ⁽²⁾ relatifs au vinylméthylcarbinol et au vinyléthylcarbinol. Chacun de ces deux alcools, éthérifié par l'acide chlorhydrique, a donné le mélange des chlorures secondaire (normal) et primaire (transposé), qui ont pu être isolés, au moins dans l'un des deux cas. Le chlorure secondaire en C^4 , chauffé pendant plusieurs heures avec une trace d'eau, a été isomérisé en chlorure primaire. Quant aux bromures, ceux-ci, beaucoup plus instables que les chlorures, n'ont pu être obtenus à l'état de pureté par l'auteur. Ce qu'il faut noter en particulier parmi ces résultats, c'est la différence considérable de mobilité du chlore et du brome, puisque nous venons de voir que, dans les cas que j'ai étudiés, on ne rencontre jamais la forme secondaire des bromures.

Nous nous trouvons donc en présence d'un phénomène

⁽¹⁾ CLAISEN, *Journal f. prakt. Chemie*, (2), t. CV, p. 65.

⁽²⁾ J. BAUDRENGHIEU, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, t. XXXI, p. 160 et t. XXXII, p. 337.

très général, et les résultats très nets auxquels je suis arrivé plus haut dans le cas de composés très simples, vérifiés d'ailleurs parfaitement pour tous les homologues de la série, contribueront, je l'espère, à établir sur des bases expérimentales solides cette notion d'isomérisation possible des molécules possédant une structure rappelant celle des dérivés allyliques.

La transposition précédente concerne, comme on le voit en effet, les dérivés allyliques substitués, dont les deux formes, primaire et secondaire, sont inégalement stables, au point que dans certains cas l'une d'entre elles est seule susceptible d'être isolée. La dénomination de *transposition allylique* semble convenable pour désigner l'ensemble des phénomènes observés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Bromures d'allyle substitués.



Les résultats expérimentaux concernant les cinq bromures primaires préparés par la méthode exposée plus haut sont réunis ci-dessous.

Tous ces composés sont des liquides mobiles, incolores à l'état de pureté, doués d'une odeur piquante rappelant celle du bromure d'allyle. Ils sont très altérables, même s'ils sont purs, et noircissent assez vite en dégageant de l'acide bromhydrique.



Bromure de β-éthylallyle (Bromo-1-pentène-2).

Point d'ébullition :

123°-124° sous la pression normale.

35° sous 25 mm.

Densité et indice :

$$d_{20} = 1,2545, \quad n_D^{20} = 1,4731$$

RM trouvée : 33,33 ; RM calculée : 32,59

Analyse :

Substance : 0,3460 g.

AgBr : 0,4363 g.

Br % : trouvé : 53,67 ; calculé : 53,69

*Bromure de β-propylallyle (Bromo-1-hexène-2).*

Point d'ébullition :

42-44° sous 10 mm.

Densité et indice :

$$d_{16} = 1,2119, \quad n_D^{16} = 1,4778$$

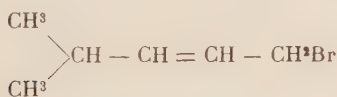
RM trouvée : 38,06, RM calculée : 37,21

Analyse :

Substance : 0,2840 g.

AgBr : 0,3288 g.

Br % : trouvé : 49,27, calculé : 49,08

*Bromure de β-isopropylallyle (Bromo-1-méthyl-4-pentène-2).*

Point d'ébullition :

46° sous 18 mm.

Densité et indice :

$$d_{24} = 1,2208, \quad n_D^{24} = 1,4723$$

RM trouvée : 37,41, RM calculée : 37,21

Analyse :

Substance : 0,2084 g.

AgBr : 0,2448 g.

Br % : trouvé : 49,99, calculé : 49,08

*Bromure de β-butylallyle (Bromo-1-heptène-2).*

Point d'ébullition :

62-64° sous 19 mm.

Densité et indice :

(fraction 63°)

$$d_{17} = 1,1682, \quad n_D^{17} = 1,4760$$

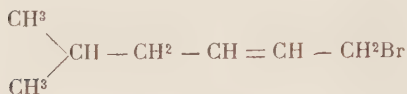
RM trouvée : 42,74, RM calculée : 41,82

Analyse :

Substance : 0,2095 g.

AgBr : 0,2216 g.

Br % : trouvé : 45,01, calculé : 45,20



Bromure de β -isobutylallyle (Bromo-1-méthyl-5-hexène-2).

Point d'ébullition :

60° sous 15 mm.

Densité et indice :

$$d_{21} = 1,1782, \quad n_D^{21} = 1,4750$$

RM trouvée : 42,30, RM calculée : 41,82

Analyse :

Substance : 0,2301 g.

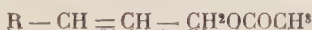
AgBr : 0,2420 g.

Br % : trouvé : 44,75, calculé : 45,20

Réfraction moléculaire de ces bromures. — Ainsi qu'on peut le remarquer, la réfraction moléculaire de tous ces bromures présente une exaltation très nette, et ce fait est général : le bromure d'allyle, lui aussi, donne lieu à une exaltation de 0,6 environ. Ici, l'exaltation est plus grande, à cause du poids moléculaire plus élevé. Elle varie de 0,7 à 0,9 environ et on doit la considérer comme caractéristique des molécules où un atome de brome est fixé sur un atome de carbone lui-même relié directement à un carbone doublement lié, à moins toutefois, comme nous le verrons plus loin, que ce dernier atome de carbone ne porte lui aussi du brome. L'exaltation tombe alors à très peu de chose.

Comme cette exaltation ne se retrouve pas, ou presque pas, chez les alcools et les acétates qui peuvent exister sous les deux formes primaire et secondaire, on peut penser qu'elle varie dans le même sens que la facilité avec laquelle s'effectue la transposition allylique.

Acétates d'allyle substitués



Voici la liste des acétates obtenus comme il a été dit plus haut :



Acétate de β-éthylallyle.

Cet éther, ainsi que ses homologues, est un liquide qui possède une odeur fruitée très agréable. A l'encontre des bromures d'où ils sont issus, tous les termes de la série sont très stables et peuvent parfaitement être distillés sous la pression atmosphérique.

L'acétate de β-éthylallyle bout à 149-151°. Il a été entrevu par M. Baudrenghien ⁽¹⁾ au cours des recherches dont il a été fait mention, et le point d'ébullition, seule constante indiquée par cet auteur, concorde bien avec celui que j'ai observé.

Densité et indice :

$$d_{22} = 0,9019, \quad n_D^{22} = 1,4219$$

$$RM \text{ trouvée : } 36,06, \quad RM \text{ calculée : } 35,71$$

Analyse :

Substance : 0,5073 g.

Sol. normale de NaOH : 3,83 cm³

Ac. acétique % : trouvé : 45,30, calculé : 46,88



Acétate de β-propylallyle.

(1) J. BAUDRENGHIEU, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, t. XXXII, p. 337.

Point d'ébullition :

171-173°

Densité et indice :

$$d_{18} = 0,8976, \quad n_D^{18} = 1,4282$$

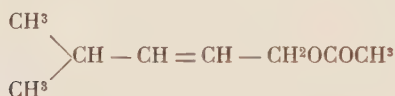
RM trouvée : 40,72, RM calculée : 40,33

Analyse :

Substance : 0,4795 g.

Sol. normale de NaOH : 3,30 cm³

Ac. acétique % : trouvé : 41,29, calculé : 42,25



Acétate de β-isopropylallyle.

Point d'ébullition :

163°

Densité et indice :

$$d_{22} = 0,8990, \quad n_D^{22} = 1,4260$$

RM trouvée : 40,47, RM calculée : 40,33

Analyse :

Substance : 0,6282 g.

Sol. normale de NaOH : 4,45 cm³

Ac. acétique % : trouvé : 42,50, calculé : 42,25



Acétate de β-butylallyle.

Point d'ébullition :

192-194° (corrigé).

Densité et indice :

$$d_{18} = 0,8915, \quad n_D^{18} = 1,4314$$

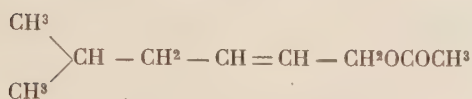
RM trouvée : 45,33, RM calculée : 44,95

Analyse :

Substance : 0,8957 g.

Sol. normale de NaOH : 5,60 cm³

Ac. acétique % : trouvé : 37,51, calculé : 38,46



Acétate de β-isobutylallyle.

Point d'ébullition :

180-182° (182-184° corrigé).

Densité et indice :

$d_{20} = 0,8836$, $n_D^{20} = 1,4280$

RM trouvée : 45,42, RM calculée : 44,95

Analyse :

Substance : 0,7405 g.

Sol. normale de NaOH : 4,65 cm³

Ac. acétique % : trouvé : 37,68, calculé : 38,46

Alcools β-alcoylallyliques.



Ces alcools sont des liquides relativement peu fluides, dont l'odeur est beaucoup moins prononcée que celle de l'alcool allylique. On peut sans inconvénient les distiller sous la pression atmosphérique. A part l'alcool β-éthylallylique, aucun des homologues ci-dessous décrits n'avait été préparé jusqu'ici.

Alcool β-éthylallylique (Pentène-2-ol-1).



Cet alcool avait déjà été obtenu par M. Delaby ⁽¹⁾ par une voie détournée, en passant du vinyléthylcarbinol à l'éthylglycérine, et en chauffant les formines de ce trialcool, ce qui fournit un mélange des deux alcools secondaire et primaire, dont la séparation est délicate.

Le produit obtenu par le procédé que j'ai exposé possède les constantes suivantes :

⁽¹⁾ R. DELABY, *C. R.*, t. CLXXVI, p. 1898, t. CLXXXI, p. 722.

Point d'ébullition :

138-139°

Densité et indice :

$d_{23} = 0,8444$, $n_D^{23} = 1,4359$

RM trouvée : 26,62, RM calculée : 26,35

Analyse :

Substance : 0,2694 g.

CO₂ : 0,6867 g.

H₂O : 0,2813 g.

C % trouvé : 69,52, calculé : 69,77

H % trouvé : 11,60, calculé : 11,63

M. Delaby avait donné comme constantes :

Éb. : 139-140°, $d_{15} = 0,855$, $n_D^{15} = 1,4378$

Alcool β-propylallylique (Hexène-2-ol-1).



Point d'ébullition :

158-160°

Densité et indice :

$d_{16} = 0,8490$, $n_D^{16} = 1,4403$

RM trouvée : 31,06, RM calculée : 30,97

Analyse :

Substance : 0,1731 g.

CO₂ : 0,4550 g.

H₂O : 0,1875 g.

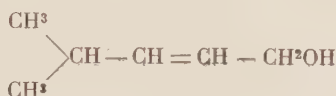
C % trouvé : 71,69, calculé : 72,00

H % trouvé : 12,04, calculé : 12,00

Le naphtyluréthane de cet alcool fond à 76° (1).

(1) Ce naphtyluréthane a été préparé par M. P. van Romburgh, qui m'avait demandé un échantillon d'alcool β-propylallylique afin de le comparer à un produit contenu dans une huile essentielle résultant de la fermentation de feuilles fraîches de thé.

Alcool β -isopropylallylique (Méthyl-4-pentène-2-ol-1).



Point d'ébullition :

150°

Densité et indice :

$$d_{21} = 0,8348, \quad n_D^{21} = 1,4357$$

RM trouvée : 31,30, RM calculée : 30,97

Analyse :

Substance : 0,1678 g.

CO₂ : 0,4465 g.

H₂O : 0,1784 g.

C % trouvé : 72,57, calculé : 72,00

H % trouvé : 11,81, calculé : 12,00

Alcool β -butylallylique (Heptène-2-ol-1).



Point d'ébullition :

177-179° (corrigé).

Densité et indice :

$$d_{20} = 0,8421, \quad n_D^{20} = 1,4410$$

RM trouvée : 35,75, RM calculée : 35,58

Analyse :

Substance : 0,1665 g.

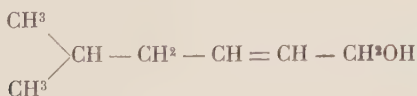
CO₂ : 0,4488 g.

H₂O : 0,1916 g.

C % trouvé : 73,51, calculé : 73,68

H % trouvé : 12,79, calculé : 12,28

Alcool β -isobutylallylique (Méthyl-5-hexène-2-ol-1).



Point d'ébullition :

167° (169° corrigé).

Densité et indice :

$$d_{20} = 0,8355, \quad n_D^{20} = 1,4390$$

RM trouvée : 35,89, RM calculée : 35,58

Analyse :

Substance : 0,1537 g.

CO₂ : 0,4139 g.

H₂O : 0,1688 g.

C % trouvé : 73,44, calculé : 73,68

H % trouvé : 12,20, calculé : 12,28

Remarque. — La réfraction moléculaire de ces alcools est à peu près normale. Elle présente tout au plus une légère tendance à l'exaltation. Ce qu'il y a de net, c'est que, tandis que les réfractions moléculaires des vinylalcoyl-carbinols isomères sont toutes approchées par défaut, celles des alcools primaires précédents sont toutes approchées par excès. Il est certain que cet écart systématique, quoique faible, est supérieur aux erreurs d'expérience, et que cette divergence est étroitement liée à la différence de structure des deux sortes de molécules.

CHAPITRE III

TRIBROMHYDRINES ET ÉPIDIBROMHYDRINES DES ALCOYLGLYCÉRINES

Les produits de transition entre les bromures d'allyle substitués et les carbures alléniques sont constitués par les tribromhydrines et les épидибромhydrines des alcoylglycérines. Je vais donner ci-dessous les détails de leur préparation et décrire les composés que j'ai obtenus dans ces deux séries.

§ I. — Tribromhydrines.



Les tribromhydrines de formule $R - CHBr - CHBr - CH^2Br$ résultent immédiatement de la fixation de brome sur la double liaison des bromures d'allyle substitués $R - CH=CH - CH^2Br$, dont la préparation a été exposée en détail plus haut. Cette fixation se fait très simplement par addition pure et simple de la quantité théorique de brome, que l'on ajoute goutte à goutte au monobromure refroidi à 0° au moyen de glace. En opérant ainsi à basse température, même sans le secours d'un solvant, on obtient un rendement pratiquement quantitatif. Il suffit d'éliminer, le cas échéant, par les moyens habituels, le brome qui peut rester en excès, et de rectifier le produit sous pression réduite. D'ailleurs, le tribromure brut est suffisamment pur pour pouvoir être employé sans traitement préalable

dans la suite des opérations, si l'on n'a pas en vue son isolement à l'état de pureté complète.

M. Delaby a déjà indiqué ⁽¹⁾ un mode de préparation de ces tribromhydrines et obtenu plusieurs d'entre elles. Il emploie également comme point de départ les vinylalcoyl-carbinols, mais suit en quelque sorte l'ordre inverse des opérations : il commence par fixer du brome sur les alcools secondaires, d'où les dibromhydrines de formule $R-CHOH-CHBr-CH^2Br$, et il traite ensuite ces composés par le pentabromure de phosphore, ce qui conduit évidemment au résultat cherché. L'emploi du tribromure de phosphore est insuffisant dans ce cas, la fonction alcool secondaire étant ici particulièrement résistante vis-à-vis des agents éthérifiants. À ce procédé, qui donne pourtant déjà de bons résultats, il convient de préférer celui que j'indique, grâce auquel on arrive, plus commodément et avec de meilleurs rendements, à des produits plus purs.

J'ai obtenu ainsi une série de tribromhydrines, dont deux, les tribromhydrines de l'isopropylglycérine et de l'isobutylglycérine, n'avaient jamais été préparées. Les autres avaient déjà été obtenues par M. Delaby. J'en donne néanmoins les constantes, telles que je les ai déterminées.

Tribromhydrine de l'éthylglycérine
(Tribromo-1.2.3-pentane).



Point d'ébullition :

122-124° sous 18 mm.

Densité et indice :

$$d_{19} = 2,0714, \quad n_D^{19} = 1,5580$$

RM trouvée : 48,09, RM calculée : 48,59

⁽¹⁾ R. DELABY, *Annales de Chimie*, 9^e série, t. XX, p. 50.

Analyse :

Substance : 0,3191 g.

AgBr : 0,5820 g.

Br % : trouvé : 77,62, calculé : 77,67

Constantes indiquées par M. Delaby :

Eb₂₁ : 125-128°, d₁₄ = 2,0952, n_D¹⁴ = 1,5622*Tribromhydrine de la propylglycérine**(Tribromo-1.2.3-hexane).*

Point d'ébullition :

127-129° sous 11 mm.

Densité et indice :

d₁₆ = 1,9429, n_D¹⁶ = 1,5506

RM trouvée : 53,01, RM calculée : 53,20

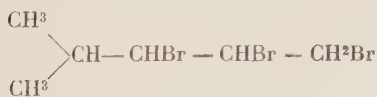
Analyse :

Substance : 0,2858 g.

AgBr : 0,5011 g.

Br % : trouvé : 74,61, calculé : 74,30

Constantes indiquées par M. Delaby :

Eb₂₁ : 137-141°, d₁₃ = 1,8969, n_D¹³ = 1,5452*Tribromhydrine de l'isopropylglycérine**(Tribromo-1.2.3-méthyl-4-pentane).*

Point d'ébullition :

131-132° sous 18 mm.

Ce composé cristallise très bien, même avant toute distillation. Les cristaux obtenus fondent, lorsqu'ils sont purs, à 35°.

Densité et indice à l'état surfondu :

$$d_{25} = 1,9139, \quad n_D^{25} = 1,5470$$

$$\text{RM trouvée : } 53,52, \quad \text{RM calculée : } 53,20$$

Analyse :

Substance : 0,2145 g.

AgBr : 0,3720 g.

Br % : trouvé : 73,80, calculé : 74,30

Tribromhydrine de la butylglycérine
(*Tribromo-1.2.3-heptane*).



Point d'ébullition :

142-143° sous 12 mm.

Densité et indice :

$$d_{17} = 1,8112, \quad n_D^{17} = 1,5393$$

$$\text{RM trouvée : } 58,31, \quad \text{RM calculée : } 57,82$$

Analyse :

Substance : 0,2258 g.

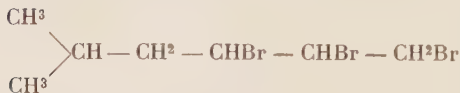
AgBr : 0,3769 g.

Br % : trouvé : 71,03, calculé : 71,22

Constantes indiquées par M. Delaby :

$$\text{Eb}_{27} : 148-149^0, \quad d_{16} = 1,8274, \quad n_D^{16} = 1,5395$$

Tribromhydrine de l'isobutylglycérine
(*Tribromo-1.2.3-méthyl-5-hexane*).



Point d'ébullition :

134-135° sous 12 mm.

Densité et indice :

$$d_{21} = 1,8116, \quad n_D^{21} = 1,5380$$

$$\text{RM trouvée : } 58,19, \quad \text{RM calculée : } 57,82$$

Analyse :

Substance : 0,2103 g.

AgBr : 0,3463 g.

Br % : trouvé : 70,07, calculé : 71,22

§ II. — Épidibromhydrines.



A partir des tribromures précédents, j'ai pu préparer facilement, par l'action de la potasse qui enlève une molécule d'hydracide, les dibromures répondant à la formule générale :



et qui sont les homologues supérieurs du propylène dibromé $CH^2Br - CBr = CH^2$, ou épidibromhydrine de la glycérine. Pour cette raison, les dibromures en question peuvent être qualifiés d'épidibromhydrines « secondaires » des alcoylglycérines, cette dénomination les désignant rapidement et clairement.

Pour obtenir ces composés, on suit un mode opératoire semblable à celui qui est employé dans la préparation de l'épidibromhydrine ordinaire :

Dans un ballon à col court, muni d'un tube à dégagement relié directement à un réfrigérant descendant, on met une quantité convenable de potasse en plaques du commerce, préalablement réduite en grains (mais non en poudre), et l'on ajoute en une seule fois le tribromure. Il est bon d'employer un produit titrant de 75 à 80 % de potasse pure. La connaissance approximative de la teneur en alcali permet de calculer le poids de potasse nécessaire : Pratiquement, il convient d'en prendre un excès, soit au total une fois et demie la quantité théorique.

Cela fait, on chauffe doucement le ballon à l'aide d'un

bec Bunsen tenu à la main. Une vive réaction ne tarde pas à s'amorcer. On continue cependant à chauffer, mais en veillant à ce que l'opération s'effectue régulièrement. La réaction est moins brutale et plus complète que dans le cas du propylène dibromé. Cela tient probablement aux points d'ébullition plus élevés des corps envisagés. Au fur et à mesure de l'opération, il distille un mélange d'eau et de dibromure. Quand l'écoulement du liquide semble se ralentir, on fait un vide partiel dans l'appareil, ce qui facilite la distillation des dernières traces de bromure imprégnant le résidu solide restant dans le ballon.

Il suffit alors de séparer par décantation la couche inférieure de l'eau surnageante, de la sécher sur du chlorure de calcium, et de la distiller sous pression réduite. Le rendement atteint 75 à 80 % au moins, et l'on constate, contrairement à ce qui a lieu dans le cas du propylène dibromé, qu'il n'y a pratiquement pas de tribromure inaltéré entraîné.

De même que pour les monobromures et les tribromures, il n'y a pas lieu de rectifier, ni même de sécher le produit brut lorsqu'il est destiné à la préparation des carbures. Sa pureté, bien suffisante, permet de l'employer tel quel.

La question qui se pose ici est de savoir lequel, des trois atomes de brome de la tribromhydrine



est celui ayant réagi sur la potasse.

Remarquons d'abord que la rectification du produit obtenu montre qu'il s'est formé un dibromure unique. Plusieurs raisons conduisent à lui attribuer la formule :



Celle-ci est déjà rendue vraisemblable par ce que l'on sait d'une façon générale sur les mobilités respectives des atomes de brome primaires et secondaires. D'autre part, la formation de carbure allénique par action de la

poudre de zinc sur le dibromure exige que les deux atomes d'halogène restants soient sur des atomes de carbone voisins. C'est donc l'un des deux atomes de brome 1 ou 3 qui a été enlevé. La comparaison des points d'ébullition observés avec ceux des dibromures de formules voisines permet de trancher la question : par exemple, le dibromure en C⁵ que l'on obtient ainsi bout à 173°, tandis que le dibromo-2.3-pentane bout à 178°, et que le dibromo-1.2-pentane bout à 184°. Il est donc certain que la molécule envisagée ne contient pas de brome primaire. Ce résultat est confirmé par le fait suivant : traité par la potasse alcoolique, le dibromure considéré donne un composé possédant la fonction acétylénique vraie, ainsi que le montrent les précipités obtenus avec le chlorure cuivreux ammoniacal et l'azotate d'argent alcoolique. Seule la formule admise permet d'expliquer cette réaction.

Nous devons donc admettre comme démontrée la formule générale :



Remarquons en passant que la transposition allylique n'a pas lieu ici. Cela n'a rien de surprenant *a priori* : le carbone 2 est bromé lui aussi, et ce fait peut très bien suffire à modifier le phénomène.

Les dibromures ainsi préparés étaient inconnus jusqu'à présent. Ce sont des liquides mobiles dont l'odeur piquante rappelle celle du propylène dibromé. Ils sont relativement stables et peuvent être conservés quelque temps, surtout s'ils sont purs. Leurs points d'ébullition assez élevés ne permettent pas de les rectifier à la pression atmosphérique, la distillation étant alors accompagnée d'une décomposition partielle.

Voici les cinq homologues que j'ai préparés :

Épidibromhydrine de l'éthylglycérine
(Dibromo-2.3-pentène-1).



Point d'ébullition :

173° sous 760 mm. (avec décomposition partielle)

75-76° sous 12 mm.

Densité et indice :

$$d_{19} = 1,7442, \quad n_D^{19} = 1,5316$$

RM trouvée : 40,48, RM calculée : 40,35

Analyse :

Substance : 0,2339 g.

AgBr : 0,3862 g.

Br % : trouvé : 70,24, calculé : 70,18

Épidibromhydrine de la propylglycérine
(Dibromo-2.3-hexène-1).



Point d'ébullition :

83-85° sous 9 mm.

Densité et indice :

$$d_{14} = 1,6381, \quad n_D^{14} = 1,5248$$

RM trouvée : 45,26, RM calculée : 44,97

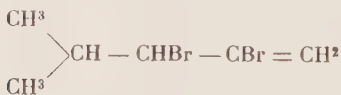
Analyse :

Substance : 0,2227 g.

AgBr : 0,3486 g.

Br % : trouvé : 66,61, calculé : 66,12

Épidibromhydrine de l'isopropylglycérine
(Dibromo-2.3-méthyl-4-pentène-1).



Point d'ébullition :

81° sous 14 mm.

Densité et indice :

$$d_{24} = 1,6035, \quad n_D^{24} = 1,5180$$

$$\text{RM trouvée : } 45,73, \quad \text{RM calculée : } 44,97$$

Analyse :

$$\begin{aligned} \text{Substance : } & 0,2036 \text{ g.} \\ \text{AgBr : } & 0,3135 \text{ g.} \\ \text{Br } \% : & \text{trouvé : } 65,52, \quad \text{calculé : } 66,12 \end{aligned}$$

Épidibromhydrine de la butylglycérine
(Dibromo-2.3-heptène-1).



Point d'ébullition :

$$108-110^0 \text{ sous } 12 \text{ mm.}$$

Densité et indice :

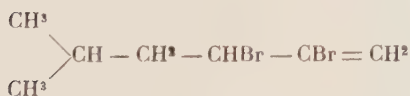
$$d_{18} = 1,5595, \quad n_D^{18} = 1,5200$$

$$\text{RM trouvée : } 49,90, \quad \text{RM calculée : } 49,59$$

Analyse :

$$\begin{aligned} \text{Substance : } & 0,2881 \text{ g.} \\ \text{AgBr : } & 0,4257 \text{ g.} \\ \text{Br } \% : & \text{trouvé : } 62,88, \quad \text{calculé : } 62,50 \end{aligned}$$

Épidibromhydrine de l'isobutylglycérine
(Dibromo-2.3-méthyl-5-hexène-1).



Point d'ébullition :

$$100-101^0 \text{ sous } 12 \text{ mm.}$$

Densité et indice :

$$d_{20} = 1,5493, \quad n_D^{20} = 1,5155$$

$$\text{RM trouvée : } 49,87, \quad \text{RM calculée : } 49,59$$

Analyse :

$$\begin{aligned} \text{Substance : } & 0,2235 \text{ g.} \\ \text{AgBr : } & 0,3314 \text{ g.} \\ \text{Br } \% : & \text{trouvé : } 63,10, \quad \text{calculé : } 62,50 \end{aligned}$$

On peut remarquer que la réfraction moléculaire de ces épидибromhydrines est à peu près normale : la valeur trouvée est à peine supérieure à la valeur calculée. Ce résultat est à rapprocher du fait que ces composés ne subissent pas la transposition allylique. Une double liaison bromée a donc des propriétés nettement différentes de celles d'une double liaison ordinaire.

CHAPITRE IV

CARBURES ALLÉNIQUES



Le passage des épilbromhydrines $R - CHBr - CBr = CH^2$ aux carbures alléniques monosubstitués $R - CH = C = CH^2$ s'effectue, ainsi qu'il a été dit, par l'action de la poudre de zinc en présence d'alcool. Le mode opératoire que j'ai adopté est le suivant :

La poudre de zinc, employée en excès notable (environ le double de la quantité théorique), est placée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et additionnée d'un volume suffisant d'alcool ordinaire à 95° pour la recouvrir largement. Le dibromure est contenu dans une ampoule à robinet. On commence par chauffer le ballon au bain-marie jusqu'à l'ébullition de l'alcool, puis on ajoute goutte à goutte le dibromure. La réaction commence immédiatement et se poursuit tant que l'on verse le dérivé halogéné. Comme elle est très vive, il importe de ne pas opérer cette addition trop vite, une partie du contenu du ballon pouvant alors être projetée hors du réfrigérant. Il faut au contraire que chaque goutte réagisse dès qu'elle arrive au contact du zinc, et, dans ce but, il est nécessaire d'agiter très fréquemment le ballon, afin de maintenir autant que possible le métal en suspension et d'éviter les retards dans la réaction.

Celle-ci est très exothermique, et, une fois amorcée comme il vient d'être expliqué, elle peut être entretenue uniquement par la chaleur dégagée au fur et à mesure

de l'addition du bromure. Cependant, il est préférable de continuer à chauffer doucement au bain-marie. On est certain dans ces conditions que chaque goutte de bromure réagit immédiatement.

Quand cette opération est terminée, on distille directement le contenu du ballon, chauffé cette fois au bain de paraffine, et sans employer de colonne, de façon à entraîner simultanément le carbure formé et l'alcool ayant servi de milieu réactionnel. On recueille tout ce qui distille, puis on verse le produit de cette opération dans une grande quantité d'eau, qui dissout l'alcool, tandis que le carbure se sépare et forme à la surface une couche insoluble que l'on décante, lave plusieurs fois à l'eau pour éliminer complètement l'alcool, sèche sur du chlorure de calcium fondu et rectifie. Cette dernière opération montre d'ailleurs que le produit brut est déjà assez pur : on ne retrouve presque pas de composés bromés et la séparation en est très facile.

Le rendement en produit pur est tout à fait satisfaisant : il est de l'ordre de 70 % par rapport à l'épidibromhydrine employée. Signalons en outre que, si l'on effectue la préparation sans purifier les composés servant d'intermédiaires entre les vinylalcoylcarbinols et les carbures, le rendement, compté alors à partir des alcools secondaires initiaux, est au moins égal à 50 %. Dans une opération faite avec le vinylbutylcarbinol, il a même été de 64 % par rapport à cet alcool. Il s'agit donc bien d'une méthode de préparation réellement pratique, et celle-ci donne en même temps toutes garanties relativement à la pureté du produit.

Les carbures alléniques $R - CH = C = CH^2$ que l'on obtient ainsi sont des liquides incolores, très mobiles, doués d'une odeur alliagée rappelant celle des composés acétyléniques, mais pourtant assez nettement différente si l'on a un peu d'habitude. Ils ne précipitent pas le chlorure cuivreux ammoniacal, mais par contre ils donnent des précipités blancs avec les solutions de chlorure mercurique, tout comme leurs

isomères acétyléniques bisubstitués, fait déjà observé dans quelques cas et dont la généralité est ainsi établie.

Cinq termes de la série ont été préparés par la méthode qui vient d'être décrite. Ce sont les suivants :

L'éthylallène $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$

Le propylallène $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$

L'isopropylallène $\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$

Le butylallène $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$

L'isobutylallène $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$

Les constantes physiques de ces nouveaux carbures ont été l'objet de déterminations aussi précises que possible, portant sur des échantillons très purs. Les indices de réfraction ont été mesurés, non seulement par rapport à la raie D, mais aussi par rapport aux raies α et β du spectre de l'hydrogène. La raie γ , habituellement assez peu visible, n'a pu servir qu'exceptionnellement. De la sorte, la réfraction et la dispersion moléculaires ont été déterminées toutes deux, ce qui présente un certain intérêt, car les données de ce genre portant sur les carbures alléniques sont fort rares.

Voici les résultats expérimentaux obtenus :

Ethylallène (Pentadiène-1.2).



Point d'ébullition :

45°

Densité :

$d_{20} = 0,6890$

Indices :

$n_{\alpha}^{20} = 1,4100$

$n_D^{20} = 1,4149$

$n_{\beta}^{20} = 1,4209$

Réfraction moléculaire :

RM_D : trouvée : 24,71, calculée : 24,36

Exaltation :

0,35 (EΣ : 0,51) (1).

Dispersion moléculaire :

 $RM_{\beta} - RM_{\alpha}$: trouvée : 0,57, calculée : 0,59

Analyse :

Substance : 0,2334 g.

 CO_2 : 0,7502 g. H_2O : 0,2545 g.

C % : trouvé : 87,66, calculé : 88,24

H % : trouvé : 12,11, calculé : 11,76

Propylallène (Hexadiène-1.2). $CH_3 - (CH_2)_2 - CH = C = CH_2$

Point d'ébullition :

78°

Densité :

 $d_{17} = 0,7198$

Indices :

 $n_{\alpha}^{17} = 1,4246$ $n_D^{17} = 1,4298$ $n_{\beta}^{17} = 1,4353$

Réfraction moléculaire :

 RM_D : trouvée : 29,42, calculée : 28,97

Exaltation :

0,45 (EΣ : 0,55).

Dispersion moléculaire :

 $RM_{\beta} - RM_{\alpha}$: trouvée : 0,68, calculée : 0,66

Analyse :

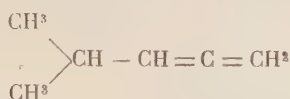
Substance : 0,1740 g.

 CO_2 : 0,5559 g. H_2O : 0,1919 g.

C % : trouvé : 87,13, calculé : 87,80

H % : trouvé : 12,25, calculé : 12,20

(1) EΣ désigne, suivant l'usage, l'exaltation du centuple de la réfraction spécifique.

Isopropylallène (Méthyl-4-pentadiène-1.2).

Point d'ébullition :

70°

Densité :

$$d_{22} = 0,7061$$

Indices :

$$n_{\alpha}^{22} = 1,4201$$

$$n_{\text{D}}^{22} = 1,4232$$

$$n_{\beta}^{22} = 1,4308$$

Réfraction moléculaire :

$$\text{RM}_{\text{D}} : \text{trouvée} : 29,58, \quad \text{calculée} : 28,97$$

Exaltation :

$$0,61 \text{ (E}\Sigma : 0,74)$$

Dispersion moléculaire :

$$\text{RM}_{\beta} - \text{RM}_{\alpha} : \text{trouvée} : 0,65, \quad \text{calculée} : 0,66$$

Analyse :

Substance : 0,1552 g.

CO² : 0,4974 g.H²O : 0,1676 g.

C % : trouvé : 87,41, calculé : 87,80

H % : trouvé : 12,00, calculé : 12,20

Butylallène (Heptadiène-1.2).

Point d'ébullition :

$$105^0 \text{ (} 106^0 \text{ corrigé).}$$

Densité :

$$d_{21} = 0,7374$$

Indices :

$$n_{\alpha}^{21} = 1,4321$$

$$n_{\text{D}}^{21} = 1,4360$$

$$n_{\beta}^{21} = 1,4427$$

$$n_{\gamma}^{21} = 1,4493$$

Réfraction moléculaire :

RM_D : trouvée : 34,04, calculée : 33,59

Exaltation :

0,45 ($E\Sigma$: 0,47).

Dispersion moléculaire :

$RM_\beta - RM_\alpha$: trouvée : 0,72, calculée : 0,73

$RM_\gamma - RM_\alpha$: trouvée : 1,19, calculée : 1,14

Analyse :

Substance : 0,1895 g.

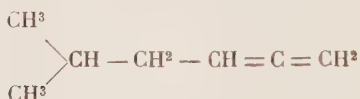
CO_2 : 0,6062 g.

H_2O : 0,2200 g.

C % : trouvé : 87,24, calculé : 87,50

H % : trouvé : 12,90, calculé : 12,50

Isobutylallène (Méthyl-5-hexadiène-1.2).



Point d'ébullition :

95° (96° corrigé).

Densité :

$d_{19} = 0,7225$

Indices :

$n_\alpha^{19} = 1,4251$

$n_D^{19} = 1,4282$

$n_\beta^{19} = 1,4353$

Réfraction moléculaire :

RM_D : trouvée : 34,20, calculée : 33,59

Exaltation :

0,61 ($E\Sigma$: 0,64).

Dispersion moléculaire :

$RM_\beta - RM_\alpha$: trouvée : 0,71, calculée : 0,73

Analyse :

Substance : 0,1724 g.

CO_2 : 0,5531 g.

H_2O : 0,1953 g.

C % : trouvé : 87,50, calculé : 87,50

H % : trouvé : 12,59, calculé : 12,50

**Remarques concernant les constantes physiques
des carbures précédents.**

1° *Points d'ébullition.* — Les points d'ébullition des carbures décrits ci-dessus sont compris entre ceux des carbures acétyléniques vrais et bisubstitués dont ils sont des isomères. Ainsi, l'éthylallène bout à 45°, tandis que le pentine vrai bout à 40° et le pentine β à 55°. On retrouve dans chaque cas une régularité semblable.

2° *Réfraction et dispersion moléculaires.* — La réfraction moléculaire des carbures alléniques n'est pas normale. Elle présente une exaltation faible, mais indiscutable, qui, dans les cas envisagés plus haut, varie de 0,35 à 0,60 environ. Ces résultats achèvent de mettre cette question hors de discussion : Brühl ⁽¹⁾ avait cru trouver, sur un seul exemple d'ailleurs, qu'il n'y avait pas d'exaltation. Au contraire, les mesures faites par Merejkovsky ⁽²⁾ sur le tétraméthylallène $(\text{CH}^3)^2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}^3)^2$ et sur le diéthylallène $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^2$ impliquent des exaltations qui sont respectivement 0,72 et 0,56. De même, Auwers ⁽³⁾ a observé, dans le cas du diméthylallène $(\text{CH}^3)^2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^2$, une exaltation égale à 0,4.

Les mesures effectuées sur les cinq exemples que je donne confirment l'existence d'une exaltation de la réfraction moléculaire. Bien qu'assez faible, celle-ci est mesurable avec une certaine précision, et les conclusions suivantes paraissent se dégager de l'ensemble des résultats précédents :

a) L'exaltation croît avec le poids moléculaire, fait connu, en raison duquel on introduit souvent dans les calculs la réfraction spécifique (plus exactement son centuple), afin d'avoir des résultats comparables entre eux. Les valeurs de $E\Sigma$ ainsi déterminées ont été indiquées ci-dessus.

b) Toutes choses égales d'ailleurs, les carbures ramifiés

⁽¹⁾ J. W. BRÜHL, *D. ch. G.*, t. XL, p. 1160.

⁽²⁾ MEREJKOVSKY, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XVI, p. 217 et 537.

⁽³⁾ K. V. AUWERS, *D. ch. G.*, t. LI, p. 1124.

présentent des exaltations sensiblement plus élevées que les carbures à chaîne linéaire. On peut en effet constater que les valeurs de $E\Sigma$ sont voisines de 0,5 pour les carbures non ramifiés, tandis qu'elles sont de l'ordre de 0,7 pour les carbures ramifiés.

Dans l'un et l'autre cas, les radicaux voisins du groupement fonctionnel semblent aussi avoir une influence plus grande s'ils ont un nombre d'atomes de carbone impair.

Les valeurs numériques des exaltations constatées, en apparence assez différentes, paraissent donc suivre en réalité des lois régulières.

En ce qui concerne la dispersion moléculaire, Auwers a trouvé une exaltation de l'ordre de 20 % dans le cas déjà cité. Les mesures que j'ai faites ne semblent pas confirmer ce résultat, les dispersions moléculaires des carbures que j'ai préparés étant très sensiblement normales. Ces expériences ayant porté sur des produits obtenus en quantités relativement considérables, par un procédé donnant des carbures de structure certaine, la pureté des échantillons étudiés est certainement assez grande pour donner confiance dans les résultats obtenus.

En résumé, les conclusions que l'on est en droit de formuler relativement aux propriétés réfractométriques des carbures alléniques sont les suivantes :

1° La réfraction moléculaire des composés contenant le groupement $>C=C=C<$ présente une légère exaltation, variable avec la nature du reste de la molécule, mais dont l'ordre de grandeur est à peu près constant et égal à 0,5. Les doubles liaisons cumulées sont donc, à ce point de vue, nettement différentes des doubles liaisons conjuguées, qui causent des exaltations bien plus considérables, mais leur effet est cependant loin d'être négligeable, et peut servir à caractériser les molécules contenant ce groupement.

2° La dispersion moléculaire, par contre, semble pratiquement normale, les valeurs observées différant extrêmement peu des valeurs calculées.

CHAPITRE V

ESSAIS EN SÉRIE AROMATIQUE

J'ai déjà mentionné le fait que les résultats très satisfaisants obtenus en série grasse changent d'allure lorsque l'on se propose de les généraliser en série aromatique. Deux tentatives complètement différentes ont été faites dans ce sens sans résultat complet. Je vais les décrire rapidement pour en dégager ce qu'il convient d'en retenir.

La suite des réactions conduisant des vinylalcoylcarbinols aux carbures alléniques de la série grasse a été tentée à partir du vinylphénylcarbinol $C^6H^5 - CHOH - CH=CH^2$, et les résultats n'ont été généralisés qu'en partie.

Le vinylphénylcarbinol (alcool phénylallylique secondaire) a été préparé au moyen de l'acroléine et du magnésien du bromobenzène. Par l'observation des précautions décrites à propos des alcools correspondants de la série grasse, le rendement a pu être élevé jusqu'à 70 %.

L'action du tribromure de phosphore, en présence de pyridine, dans les conditions déjà exposées, a conduit uniquement au bromure primaire, qui est le bromure de cinnamyle $C^6H^5 - CH=CH - CH^2Br$, ce qui généralise dans cette série la transposition allylique. Ce résultat avait déjà été établi par MM. Moureu et Gallagher ⁽¹⁾ dans des conditions analogues. J'y ai fait allusion plus haut.

Le bromure de cinnamyle a été obtenu ainsi avec un rendement de 76 %. Son point d'ébullition est 127-128° sous 14 mm. et son point de fusion 29°, d'après mes obser-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

ventions. J'ai déterminé en outre la densité et l'indice qui ne figurent pas dans les mémoires où ce bromure est décrit :

$$d_{30} = 1,3428, \quad n_D^{30} = 1,6157$$

RM trouvée : 51,25, RM calculée : 47,50

La réfraction moléculaire présente une forte exaltation, due à la présence simultanée du brome et du noyau benzénique de part et d'autre de la double liaison.

Analyse :

Substance : 0,2741 g.

AgBr : 0,2639 g.

Br % : trouvé : 40,97, calculé : 40,61

La fixation de deux atomes de brome sur la chaîne latérale a fourni la tribromhydrine $C^6H^5 - CHBr - CHBr - CH^2Br$, dont la pureté a été vérifiée par son point de fusion : 127° , et par un dosage de brome, qui a donné le chiffre théorique.

Jusque-là, les résultats se généralisent. Mais, lorsqu'il s'est agi d'enlever une molécule d'acide bromhydrique à ce tribromure, il n'a pas été possible d'aboutir à un résultat net. L'action de la potasse solide sur le bromure fondu et celle du méthylate de sodium sur le bromure en solution alcoolique ont conduit l'une et l'autre, avec de faibles rendements, à un mélange liquide de bromures dont une série de rectifications n'a pas permis de séparer un produit défini, ayant une teneur en brome égale à celle du dibromure attendu. Il est très probable, d'après l'odeur du produit, que ce dibromure existe dans ce mélange, mais sa séparation nécessiterait l'emploi d'une quantité considérable de produit. Des essais de cette importance n'ont pu être tentés.

Revenons au monobromure dérivé de l'alcool phénylallylique. Son point d'ébullition avait déjà montré qu'il y a aussi transposition dans ce cas. J'ai achevé la démonstration en passant, comme en série grasse, à l'acétate, puis à l'alcool primaire correspondants :

L'acétate de cinnamyle



obtenu ainsi avec un rendement de 60 % environ, n'avait pas été préparé jusqu'ici à l'état pur : la seule constante publiée ⁽¹⁾ est un intervalle d'ébullition s'étendant sur une quinzaine de degrés.

Voici les constantes que j'ai trouvées :

Point d'ébullition :

137-138° (139-140° corrigé) sous 10 mm.

Densité et indice :

$$d_{22} = 1,0520, \quad n_D^{22} = 1,5464$$

RM trouvée : 53,01, calculée : 50,58

(Exaltation : 2,43)

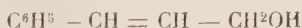
Analyse :

Substance : 0,5164 g.

Sol. normale de NaOH : 2,85 cm³

Ac. acétique % : trouvé : 33,11, calculé : 34,09

L'alcool cinnamique



que la saponification de cet acétate a fourni avec un rendement de 60 à 65 %, a été identifié par ses constantes, dont la détermination a donné les résultats suivants :

Point d'ébullition :

142-145° sous 14 mm.

Point de fusion :

32°

Densité et indice :

$$d_{35} = 1,0382, \quad n_D^{35} = 1,5819$$

RM trouvée : 43,07, RM calculée : 41,22

(Exaltation : 1,85).

⁽¹⁾ A. J. HILL et E. H. NASON, *Journ. of the Am. Ch. Soc.*, t. XLVI, p. 2236.

Ce résultat montre bien que la transposition allylique :



est absolument générale, en série grasse et en série aromatique.

Devant l'impossibilité pratique d'arriver au carbure cherché par la méthode précédente, j'ai essayé de déshydrater catalytiquement l'alcool phénylallylique secondaire (vinyl-phénylcarbinol), ainsi que l'alcool β -phénylallylique (alcool cinnamique).

En principe, la déshydratation de ces alcools avec formation de carbure allénique est possible, la présence du noyau benzénique ne permettant pas, dans ce cas particulier, l'orientation de la réaction dans le sens conduisant à un carbure érythrénique, qui est, ainsi qu'il a été rappelé, le carbure obtenu dans le cas général.

L'un et l'autre de ces alcools ont donné des résultats identiques :

Le produit résultant de leur passage sur de l'alumine chauffée à 350° contient une certaine quantité d'un liquide à odeur aromatique, bouillant de 50° à 65° sous 12 mm. La fraction distillant de 63° à 65° est vraisemblablement constituée en partie par le carbure attendu, d'après son point d'ébullition et sa propriété de précipiter le chlorure mercurique. Sa densité et son indice, qui sont respectivement $d_{21}=0,9181$ et $n_D^{21}=1,5493$, impliquent une réfraction moléculaire égale à 40,21, la théorie indiquant 39,23 pour le phénylallène. L'exaltation semble *a priori* un peu faible, et d'ailleurs, malgré le soin apporté à la rectification, l'analyse montre que le carbure est impur. Il est mêlé aux produits de tête, qui semblent très complexes, et dont il paraît difficilement séparable. Cette fraction (63-65° sous 12 mm.) fixe immédiatement du brome, en donnant un produit d'addition sous forme de belles aiguilles, qui, recristallisées dans l'alcool méthylique, fondent à 64°. L'analyse

y décèle une teneur en brome égale à 57,98 %, alors que le nombre calculé pour le composé $C^9H^8Br^2$ est 57,97 %. Il s'agirait donc d'un dibromure du carbure attendu.

La déshydratation catalytique des alcools envisagés ne conduit donc pas non plus à un résultat net, du moins en opérant sur des quantités de matière relativement peu considérables. La complexité des réactions secondaires donne un exemple de plus des différences d'allure de bien des réactions dans les deux séries grasse et aromatique.

CHAPITRE VI

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES CARBURES ALLÉNIQUES

Les quelques réactions des carbures alléniques ayant été étudiées au cours de ce travail, consacré principalement à la synthèse de ces composés, sont relatives, d'une part à l'addition du brome, de l'acide bromhydrique, et, par voie indirecte, de l'eau, d'autre part à l'action de l'amidure de sodium.

§ I. — Réactions d'addition.

a) ADDITION DE BROME.

Les carbures alléniques, dont la molécule contient deux doubles liaisons, peuvent fixer deux ou quatre atomes de brome.

1° *Addition de deux atomes de brome.* — La question était de savoir à quel endroit de la molécule s'effectue cette addition, autrement dit quelle est celle des doubles liaisons qui tend à se saturer la première.

Comme l'un des deux dibromures qui peuvent théoriquement se former dans cette opération a déjà été rencontré — ce n'est pas autre chose, en effet, qu'une épидibromhydrine étudiée précédemment — le problème revient à examiner si, en ajoutant deux atomes de brome à une molécule de carbure, on obtient un composé identique à celui à partir duquel a été préparé le carbure par l'action de la poudre

de zinc (dibromure-2.3), ou si, au contraire, l'on se trouve en présence d'un autre dibromure.

L'expérience a été faite dans le cas du propylallène normal $C^3H^7 - CH=C=CH^2$. Un poids connu de ce carbure, dissous dans du tétrachlorure de carbone, et refroidi par un mélange de glace et de sel, a été traité par la quantité théorique de brome (deux atomes de brome par molécule de carbure). Le produit résultant de l'opération, soumis à la rectification, a donné comme fraction dominante un liquide distillant de 87° à 90° sous 11 mm., et ayant comme constantes :

$$d_{18} = 1,6263, \quad n_D^{18} = 1,5240$$

Il y a en outre une fraction de moindre importance distillant sur plusieurs degrés au-dessus du point précédent.

Or, l'épidibromhydrine $C^3H^7 - CHBr - CBr=CH^2$ obtenue antérieurement bout à $83-85^\circ$ sous 9 mm. (ce qui correspond sensiblement à $87-89^\circ$ sous 11 mm.), et a pour densité et indice :

$$d_{14} = 1,6381, \quad n_D^{14} = 1,5248$$

Il est donc très probable qu'il y a identité des deux bromures. Ce qui semble confirmer ce résultat, c'est l'existence de la faible fraction bouillant plus haut, le dibromure 1.2 qui peut se former en même temps que son isomère 2.3 ayant en effet un point d'ébullition plus élevé, à cause de la présence d'un atome de brome primaire dans sa molécule.

Bien que le résultat ne soit pas d'une netteté parfaite, il y a donc tout lieu d'admettre que c'est la double liaison située en 2.3 qui a le plus de tendance à fixer les halogènes, sans exclure toutefois complètement la possibilité de la fixation en 1.2.

2° *Addition de quatre atomes de brome.* — L'opération

a été conduite d'une façon analogue, le solvant étant aussi le tétrachlorure de carbone. Les tétrabromures qui en résultent ayant des points d'ébullition élevés, ont été distillés dans un vide assez poussé afin d'éviter toute décomposition.

L'expérience, faite avec l'éthylallène, le propylallène, et le butylallène, a donné dans chacun de ces trois cas un tétrabromure liquide. Voici les constantes physiques de ces composés :

Tétrabromo-1.2.2.3-pentane.



Point d'ébullition :

120° environ sous 3 mm.

Densité et indice :

$$d_{22} = 2,2839, \quad n_D^{22} = 1,5916$$

RM trouvée : 57,46, RM calculée : 56,35

Analyse :

Substance : 0,2602 g.

AgBr : 0,4931 g.

Br % : trouvé : 80,64, calculé : 82,47

Tétrabromo-1.2.2.3-hexane.

..



Point d'ébullition :

130° environ sous 3 mm.

Densité et indice :

$$d_{15} = 2,1873, \quad n_D^{15} = 1,5850$$

RM trouvée : 61,60, RM calculée : 60,97

Analyse :

Substance : 0,2044 g.

AgBr : 0,3829 g.

Br % : trouvé : 79,71, calculé : 79,60

Vitesse de la réaction :



Point d'ébullition :

140° environ sous 3 mm.

Densité et indice :

$$d_4^{20} = 2.0775 \quad n_D^{20} = 1.5118$$

RM trouvée : 66,19, RM calculée : 65,59

Analyse :

Substance : 0,2726 g.

AgBr : 0,4895 g.

Br % : trouvé : 76,58, calculé : 76,92

b) ADDITION D'ACIDE BROMHYDRIQUE.

La réaction d'acide bromhydrique sur les carbures alléniques a déjà été étudiée, mais uniquement dans le cas des composés ramifiés au voisinage du groupement fonctionnel, qui donne comme nous l'avons vu, pratiquement les seuls susceptibles d'être obtenus jusqu'à présent.

En effet, si on prend une molécule d'acide bromhydrique et qu'on la fait réagir avec un carbure allénique $\text{CH}^3\text{C}^2\text{C}^3=\text{CH}^2$, obtient un bromure auquel il pensa devoir attribuer la formule $\text{CH}^3\text{C}^2\text{HBr} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$, cette proposition n'est pas, notamment parce que ce même bromure s'obtient par addition d'hydrosulfure sur l'isoprène, et parce que, saponifié, il conduit à l'alcool tertiaire $\text{CH}^3\text{C}^2\text{COH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. Mais, connaissant l'existence de la transposition allylique, on doit nécessairement admettre que le bromure en question a pour formule $\text{CH}^3\text{C}^2\text{C}=\text{CH} - \text{CH}^3\text{Br}$.

D'ailleurs, Ipatief²⁾, s'occupant de la même question, a

¹⁾ *Ann. Chim. Phys.*, t. XXIV, p. 552.

²⁾ *Berlin. f. physik. Ch.*, (2), t. LIII, p. 149, et (2), t. LIX, p. 256.

attribué au monobromure obtenu à partir du diéthylallène dissymétrique $(C^2H^5)^2C=C=CH^2$ la formule $(C^2H^5)^2C=CH-CH^2Br$. En outre, il a donné aux dibromures résultant de la fixation de deux molécules d'acide bromhydrique la formule $R^2CBr-CH^2-CH^2Br$, et, comme conclusion, a admis que les carbures monosubstitués $R-CH=C=CH^2$ devaient se comporter de même.

Ainsi, en interprétant convenablement les expériences antérieures, on peut supprimer les contradictions existant entre les divers résultats. Mais les carbures sur lesquels ces recherches avaient porté étaient d'une structure un peu spéciale, le carbone 3 ne portant pas d'hydrogène. Je me suis demandé si les conclusions tirées de l'étude de ces cas s'étendaient effectivement aux carbures monosubstitués $R-CH=C=CH^2$.

L'expérience m'a montré au contraire que, dans ce cas, l'addition se fait tout autrement.

Le carbure sur lequel ont porté les essais a été l'éthylallène $C^2H^5-CH=C=CH^2$. L'acide bromhydrique était employé en solution à 35 % dans l'acide acétique, ainsi du reste qu'il est mentionné dans les mémoires cités.

Dans chaque expérience, un poids connu de cette solution était ajouté goutte à goutte au carbure refroidi à 0° par de la glace pilée. Il est à remarquer en passant que l'addition semble relativement difficile, tout au moins pour la seconde molécule d'hydracide, car c'est seulement avec un fort excès d'acide bromhydrique que l'on parvient, et encore partiellement, à en fixer deux molécules.

Le produit de la réaction, lavé à l'eau pour éliminer l'acide acétique, neutralisé avec précaution et séché aussitôt, donne à la rectification deux fractions nettement distinctes, correspondant, la première à l'addition d'une molécule, la seconde à l'addition de deux molécules d'hydracide.

Étude de la première fraction. — C'est un mélange de monobromures : le point d'ébullition n'est pas fixe, mais

aucune séparation n'est pratiquement possible. Le liquide distille, sous la pression de 25 mm., de 25° à 30° environ, et, sous la pression normale, de 106° à 115°.

La densité est $d_{22} = 1,2403$, et l'indice $n_D^{22} = 1,4572$, ce qui donne une réfraction moléculaire égale à 32,73. La théorie indique 32,59 pour un composé de formule C^5H^9Br .

Ce n'est pas le bromure primaire :



comme le feraient penser *a priori* les résultats d'Ipatief. En effet, ce composé, déjà rencontré au cours de ce travail, a des constantes différentes. En particulier, il bout à 124°, point nettement supérieur à la limite extrême de l'intervalle d'ébullition observé dans le cas présent, et sa réfraction moléculaire présente une exaltation notable, que l'on n'observe pas ici.

Ce n'est pas non plus le bromure secondaire :



qui se transposerait immédiatement en donnant le bromure (I).

Il faut admettre que le liquide étudié est un mélange des deux bromures de vinyle substitués :



et :



Le bromure (III) est connu ⁽¹⁾. Il bout à 107-108°. Son isomère (IV) n'a pas été décrit.

Voici quelques arguments en faveur de cette hypothèse sur la constitution du mélange :

1° L'action de la potasse alcoolique donne un carbure acétylénique vrai, décelé par le chlorure cuivreux ammo-

(1) R. LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXIX, p. 531.

niacal. Seul le bromure (III) peut conduire à ce résultat.

2° L'acétate de sodium en solution acétique ne réagit pas. On retrouve intégralement le bromure, même après un chauffage d'une durée notable. Ce résultat exclut le bromure (I), et par suite aussi le bromure (II), et donne à penser que le brome est fixé sur un atome de carbone doublement lié. On sait, en effet, que, dans ces conditions, le brome est peu mobile, tandis qu'il réagit au contraire avec une facilité particulière dans le cas des bromures d'allyle.

3° Le mélange, par oxydation permanganique, a donné de l'acide propionique, caractérisé par son point d'ébullition et l'analyse de son sel de sodium, qui a conduit au résultat suivant :

Dosage de sodium :

Substance : 0,1682 g.

SO^4Na^2 : 0,1272 g.

$\text{Na } \frac{0}{0}$: trouvé : 24,50 ; calculé pour $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{COONa}$: 23,96.

La formation d'acide propionique implique la présence du bromure (IV). L'acide butyrique qui proviendrait du bromure (III) n'a pu être mis en évidence d'une façon certaine, mais il semble qu'il y en ait eu des traces.

Tous ces résultats, parfaitement concordants, doivent donc faire penser que, dans ce cas, l'acide bromhydrique se fixe sur le carbure de telle sorte que l'halogène vient sur l'atome de carbone non hydrogéné. C'est là un cas particulier d'une règle empirique bien connue. Dans les exemples étudiés antérieurement, il y avait aussi un autre atome de carbone ne portant pas d'hydrogène, de sorte que d'autres influences étaient nécessaires pour déterminer le sens de la fixation. La contradiction entre les résultats antérieurs et ceux que j'ai établis est donc plus apparente que réelle, la différence qui existe entre eux montrant avant tout l'influence des particularités de structure sur les propriétés de composés possédant d'autre part la même fonction.

Étude de la seconde fraction. — La fraction résultant

de la fixation de deux molécules d'acide bromhydrique distille à point à peu près fixe, et doit donc être considérée comme constituée par un dibromure unique.

Ce composé, de formule $C^5H^{10}Br^2$, a les constantes suivantes :

Point d'ébullition :

62-63° sous 18 mm.

Densité et indice :

$$d_{16} = 1,6452, \quad n_D^{16} = 1,5031$$

RM trouvée : 41,33, RM calculée : 40,82

Analyse :

Substance : 0,2060 g.

AgBr : 0,3367 g.

Br $\frac{0}{0}$: trouvé : 69,65 ; calculé : 69,57

Le point d'ébullition montre qu'il n'y a pas de brome primaire dans la molécule de ce composé, et que l'on doit lui attribuer la formule :



La formation de ce dibromure s'explique aussi bien à partir du monobromure (III) qu'à partir du monobromure (IV), en admettant, comme on a coutume de le faire, que le brome a tendance à se porter sur les atomes de carbone déjà halogénés.

L'ensemble de ces résultats montre nettement la façon dont l'acide bromhydrique se fixe sur l'éthylallène. Il est très vraisemblable que les homologues de même structure se comporteraient d'une manière identique.

(1) Un dibromure répondant à la même formule a été signalé par BRUYLANTS (*D. ch. G.*, t. VIII, p. 413), mais l'auteur indique qu'il se décompose totalement à la distillation, tandis que le produit que j'ai obtenu est parfaitement stable.

c) HYDRATATION.

Il est couramment admis que les carbures alléniques s'hydratent comme leurs isomères acétyléniques, sous l'influence des mêmes agents, en donnant des cétones. Or l'expérience ne semble avoir été faite que dans le cas de l'allène ⁽¹⁾, qui conduit à l'acétone ordinaire, et d'une façon assez sommaire. Il m'a paru tout indiqué de vérifier cette assertion avec un homologue supérieur.

L'essai a porté sur l'éthylallène $C^2H^5 - CH = C = CH^2$, et l'hydratation, opérée au moyen de l'acide sulfurique, a été conduite de la manière suivante :

Le carbure a été versé goutte à goutte dans un grand excès d'acide sulfurique concentré refroidi à -10° par un mélange de glace et de sel. Le produit de la réaction, peu coloré, a ensuite été traité par une grande quantité d'eau, et la cétone formée a été décelée immédiatement par son odeur. Après neutralisation du liquide par un carbonate alcalin (afin d'éviter ultérieurement les émulsions), la cétone a été extraite à l'éther.

Il est résulté de cette opération un liquide très mobile, d'une odeur caractéristique, et qui n'est autre que la méthylpropylcétone :



En effet, le produit obtenu bout à 102° . Sa densité et son indice sont :

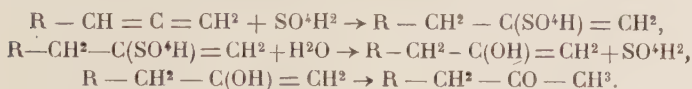
$$\begin{array}{ll} d_{20} = 0,8042, & n_D^{20} = 1,3925 \\ \text{RM trouvée : } 25,49, & \text{RM calculée : } 25,30 \end{array}$$

Sa semicarbazone fond à 109° , point qui coïncide bien avec les données de la littérature, et qui enlève le doute restant du fait que le point d'ébullition ne permet pas à lui

⁽¹⁾ GUSTAVSON et DEMJANOFF, *Loc. cit.*

seul de distinguer la méthylpropylcétone de ses isomères.

Ce résultat est certainement général, et le mécanisme de l'hydratation est vraisemblablement le suivant :



Ce qu'il faut en tout cas bien remarquer, c'est que la réaction conduit à une cétone unique, les carbures alléniques se distinguant en cela de leurs isomères acétyléniques, dont l'hydratation donne en général un mélange de deux cétones. Dans le cas des carbures alléniques monosubstitués $\text{R} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$, on obtient ainsi des méthylcétones.

§ II. — Action de l'amidure de sodium sur les carbures alléniques.

Favorsky a montré ⁽¹⁾ que le sodium métallique, chauffé avec les carbures acétyléniques bisubstitués ou avec les carbures alléniques, réagit avec dégagement d'hydrogène en donnant les dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais isomères. L'opération, qui se fait le plus souvent en tube scellé, est longue, ne peut porter que sur de faibles quantités, et conduit à des produits partiellement hydrogénés.

On sait, d'autre part, principalement depuis les travaux de M. Bourguel ⁽²⁾, que l'amidure de sodium remplace avantageusement le sodium dans le cas des carbures acétyléniques bisubstitués. Il était donc vraisemblable que leurs isomères alléniques pourraient, eux aussi, être transformés en acétyléniques vrais par ce réactif. C'est ce que je me suis proposé de vérifier, et l'expérience a pleinement confirmé le résultat prévu. A la vérité, ce fait avait été déjà annoncé incidemment par MM. Meunier et Desparmet ⁽³⁾, mais l'ar-

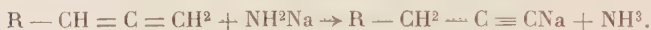
⁽¹⁾ FAVORSKY, *Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. XXXVII, p. 417.

⁽²⁾ BOURGUEL, *Annales de Chimie*, 10^e série, t. III, p. 205

⁽³⁾ MEUNIER et DESPARMET, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. XXXV, p. 483.

gument invoqué par ces auteurs ne m'a pas semblé suffisamment convaincant : il s'agit, en effet, de la transformation en nonine vrai du mélange de carbures obtenus par l'action de la potasse alcoolique sur les chlorures dérivés de la méthylheptylcétone. Or l'influence de la potasse concentrée rend peu vraisemblable la présence d'un carbure allénique en quantité appréciable dans le mélange traité. Il m'a donc paru nécessaire de reprendre la démonstration en partant de produits bien définis.

L'expérience m'a montré que les carbures alléniques $R-CH=C=CH^2$, sous l'action de l'amidure de sodium, se comportent comme les acétyléniques bisubstitués, c'est-à-dire donnent les dérivés sodés de leurs isomères acétyléniques vrais avec dégagement de gaz ammoniac :



Le mode opératoire employé a été semblable à celui indiqué par M. Bourguet dans le cas des carbures acétyléniques bisubstitués :

L'amidure de sodium, au préalable finement broyé et conservé sous de l'huile de vaseline, est mis, en léger excès par rapport à la quantité théorique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On ajoute un volume convenable d'un solvant à point d'ébullition élevé : xylène ou mieux pétrole distillant au-dessus de 180° , puis la totalité du carbure allénique à traiter. On chauffe le ballon au bain de paraffine et l'on recueille dans de l'eau le gaz ammoniac dégagé. Dans les cas étudiés, l'isomérisation se produit très facilement : le gaz ammoniac se dégage rapidement dès que la température dépasse $100-120^\circ$. Le bain étant maintenu à 140° , l'opération est pratiquement terminée en moins de deux heures. Le ballon est alors rempli d'une masse gélatineuse assez épaisse, et le dosage de l'ammoniac recueilli montre que le carbure a réagi presque en totalité. A ce moment, il suffit de distiller une partie du

liquide contenu dans le ballon pour éliminer la faible portion du carbure initial restant inaltéré. On verse ensuite la masse sur de la glace pilée pour décomposer le dérivé sodé, acidule avec de l'acide chlorhydrique (pour faire cesser l'émulsion), décante la couche supérieure, sèche sur du chlorure de calcium, et distille. On a ainsi, avec un rendement excellent, le carbure acétylénique vrai à l'état de pureté absolue. Il précipite le chlorure cuivreux ammoniacal, et la détermination de ses constantes achève de l'identifier.

L'expérience a été faite avec les trois carbures suivants :

L'éthylallène : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$.

Le butylallène : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$.

L'isobutylallène : $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{C} = \text{CH}^2$.

Ils ont donné respectivement les carbures acétyléniques vrais :

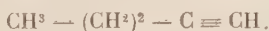
Le propylacétylène : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

L'amylacétylène : $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^4 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

L'isoamylacétylène : $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

Voici les constantes des carbures que j'ai ainsi préparés :

Propylacétylène (Pentine-1).



Point d'ébullition :

39°

Densité et indice :

$$d_{17} = 0,6940, \quad n_D^{17} = 1,3890.$$

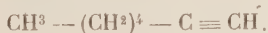
RM trouvée : 23,17,

RM calculée : 23,29.

M. Bourguel donne ⁽¹⁾ : Eb. : 39°5-40°, $d_{17} = 0,694$,

$$n_D^{17} = 1,388.$$

Amylacétylène (Heptène-1).



Point d'ébullition :

100°

⁽¹⁾ BOURGUEL, *Ann. Ch.*, 10^e série, t. III, p. 220.

Densité et indice :

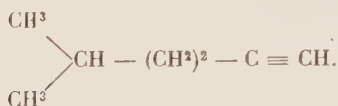
$$d_{20} = 0,7322, \quad n_D^{20} = 1,4112.$$

$$\text{RM trouvée : } 32,57, \quad \text{RM calculée : } 32,52.$$

M. Moureu indique comme constantes ⁽¹⁾ :

$$\text{Eb. : } 99^{\circ}, \quad d_{12,6} = 0,7384, \quad n_D^{12,6} = 1,41356.$$

Isoamylacétylène (Méthyl-5-hexine-1).



Point d'ébullition :

$$92^{\circ}$$

Densité et indice :

$$d_{21} = 0,7236, \quad n_D^{21} = 1,4050.$$

$$\text{RM trouvée : } 32,52, \quad \text{RM calculée : } 32,52.$$

Les constantes indiquées par M. E. André, qui, le premier, a préparé ce carbure ⁽²⁾, sont les suivantes :

$$\text{Eb. : } 92-93^{\circ}, \quad d_{17} = 0,7365, \quad n_D^{17} = 1,4075.$$

Ces trois exemples m'ont paru suffisamment démonstratifs par leur netteté. Il est donc bien établi que les carbures alléniques se comportent vis-à-vis de l'amidure de sodium comme les carbures acétyléniques, et il importe de remarquer ceci :

La température à laquelle a lieu la réaction est assez peu élevée pour que les carbures alléniques traités ne soient pas préalablement isomérisés par la chaleur en acétyléniques bisubstitués, ce que l'on pourrait objecter. Ce sont bien les carbures alléniques eux-mêmes qui subissent l'isomérisation. Le rendement avec lequel s'effectue celle-ci étant excellent, on peut affirmer que la transposition n'est accompagnée d'aucune réaction secondaire.

⁽¹⁾ CH. MOUREU, *Ann. Chim. et Phys.*, 8^e série, t. VII, p. 542.

⁽²⁾ E. ANDRÉ, *Ann. Chim. et Phys.* 8^e série, t. XXIX. p. 567.

CONCLUSION

Les parties essentielles des recherches qui viennent d'être exposées peuvent se résumer de la manière suivante :

1° Le but principal de ce travail était d'établir un mode de synthèse général des carbures alléniques. La méthode que j'ai employée répond entièrement aux conditions cherchées :

— Elle est très générale, tout au moins dans le champ d'application où je me suis limité, qui consiste en la préparation des carbures monosubstitués de formule



R désignant un radical de la série grasse. Les cinq exemples donnés ne laissent aucun doute à cet égard.

— Les produits obtenus ont une structure bien certaine.

— Les rendements sont excellents : 50 à 60 % à partir des vinylalcoylcarbinols servant de matières premières. Il s'agit donc, non pas d'un simple mode de formation, mais d'une préparation réellement pratique.

2° Au cours de cette synthèse, j'ai rencontré une transposition moléculaire d'une netteté indiscutable, et la confrontation de mes résultats avec un certain nombre d'observations analogues a montré la très grande généralité du phénomène. Les exemples que j'ai étudiés sont ceux où la simplicité de la molécule est la plus grande, et où par suite cette isomérisation est complètement dégagée des influences accessoires.

3° Cette transposition a été mise à profit pour réaliser la synthèse des alcools β -alcoylallyliques, peu accessibles jus-

qu'ici, et là également il s'agit d'une méthode pratique donnant de bons rendements.

4° Enfin, les carbures alléniques préparés ont été étudiés à un double point de vue :

— Au point de vue physique : Les mesures de réfraction et de dispersion moléculaires ont permis de déterminer d'une façon certaine l'influence du groupement $>C=C=C<$ sur les propriétés optiques des molécules.

— Au point de vue chimique : Quelques réactions d'addition ont été réalisées et certains résultats comparés à ceux obtenus antérieurement. L'action de l'amidure de sodium, d'autre part, a conduit aux carbures acétyléniques vrais.

5° Un certain nombre de composés nouveaux ont été isolés. En voici la liste :

Vinylisopropylcarbinol.

Bromure de β -éthylallyle.

Bromure de β -propylallyle.

Bromure de β -isopropylallyle.

Bromure de β -butylallyle.

Bromure de β -isobutylallyle.

Acétate de β -éthylallyle.

Acétate de β -propylallyle.

Acétate de β -isopropylallyle.

Acétate de β -butylallyle.

Acétate de β -isobutylallyle.

Alcool β -propylallylique.

Alcool β -isopropylallylique.

Alcool β -butylallylique.

Alcool β -isobutylallylique.

Tribromhydrine de l'isopropylglycérine.

Tribromhydrine de l'isobutylglycérine.

Épidibromhydrine de l'éthylglycérine.

Épidibromhydrine de la propylglycérine.

Épidibromhydrine de l'isopropylglycérine.

Épidibromhydrine de la butylglycérine.

Épidibromhydrine de l'isobutylglycérine.

Éthylallène.

Propylallène.

Isopropylallène.

Butylallène.

Isobutylallène.

Acétate de cinnamyle.

Tétrabromo-1.2.2.3-pentane.

Tétrabromo-1.2.2.3-hexane.

Tétrabromo-1.2.2.-3-heptane.

Dibromo-2.2-pentane.

Les constantes de tous ces composés ont été déterminées sur des échantillons purs, ayant donné à l'analyse des résultats satisfaisants.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Relations entre l'absorption de la lumière
et la constitution chimique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 Janvier 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

